

**Schwingungsspektroskopische
Untersuchung von primären, sekundären
und tertiären Organoplumbylaminen**

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Wolfgang Garbe
aus Vlotho/Weser

Bochum 1979

Schwingungsspektroskopische

Untersuchung von primären, sekundären

und tertiären Organoplumbiseleniden

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
an der Universität zu Köln
von
Wolfgang Göttsche
aus Gießen/Westf.

Bd. 1978

Schwingungsspektroskopische Untersuchung von primären, sekundären und tertiären Organoplumbylaminen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Wolfgang Garbe
aus Vlotho/Weser

Bochum 1979



Vorsitzender: Prof. Dr. H. Specker

Referent : Prof. Dr. G. Bergmann

Korreferent : PD Dr. H.-J. Götze

Tag der mündlichen Prüfung: 26. September 1979

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1976 bis September 1979 am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Herzlichen Dank sage ich Herrn Professor Dr. G. Bergmann für das Thema dieser Arbeit und für die zahlreichen Hinweise; sie waren mir in jeglicher Hinsicht anregend und fördernd zugleich.

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. H.-J. Götze, der durch seine ständige Bereitschaft und seinem unermüdlichen Engagement Probleme, die sich mir während der Arbeit stellten, ausgiebig diskutierte und aus dieser Diskussion heraus mich durch wertvolle Denkanstöße unterstützte.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Ausgangsposition der Arbeit	3
2.1 Literaturübersicht	3
2.1.1 Moleküleigenschaften von Blei-Kohlenstoff- und Blei-Halogen-Verbindungen	3
2.1.2 Bildungstendenz und Moleküleigenschaften von Blei-Stickstoff-Verbindungen	8
2.2 Aufgabenstellung	11
3. Zur Darstellung von primären, sekundären und tertiären Organoplumbylaminen des Typs R_3PbNH_2 , $(R_3Pb)_2NH$ und $(R_3Pb)_3N$	13
3.1 Zur Darstellung sterisch gehinderter Aus- gangsverbindungen	13
3.1.1 Bildungstendenz und Stabilität von t-Butyl- blei-Verbindungen	13
3.1.2 Untersuchung zur Stabilität von Blei-Blei- Bindungen an Hand von UV-Absorptionsspektren	15
3.2 Darstellung von primären, sekundären und ter- tiären Organoplumbylaminen durch die Wahl sterisch hindernder Alkylgruppen am Bleiatom	19
4. Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse	30
4.1 Interpretation der Schwingungsspektren von Tri-t-butylplumbylamin, $(t-C_4H_9)_3PbNH_2$	30
4.1.1 Der $\nu(NH_2)$ -Valenz- und $\delta(NH_2)$ -Deformations- schwingungsbereich	30

4.1.2 Der $\varphi(\text{NH}_2)$ -, $\omega(\text{NH}_2)$ -, $\tau(\text{NH}_2)$ - und $\nu(\text{PbN})$ - Schwingungsbereich	47
4.1.3 Zuordnungstabelle	54
4.2 Grundlagen zur Kraftkonstantenberechnung poly- atomiger Moleküle	57
4.2.1 Potentialenergieverteilung und Isotopensub- stitution zur Einschränkung der Lösungs- mannigfaltigkeit bei der Kraftkonstanten- berechnung	62
4.2.2 Zur Notwendigkeit von Kraftkonstantenbe- rechnungen an polyatomigen Molekülen	64
4.3 Normalkoordinatenanalyse von $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$	65
4.3.1 Molekülgeometrie und Auswahl der Kraftkon- stanten für das Modell C_3PbNH_2	65
4.3.2 Diskussion der Ergebnisse	69
4.4 Diskussion der Schwingungsspektren der sekun- dären Organoplumbylamine $[(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$, $[(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$ und $[(\text{neo-C}_5\text{H}_{11})_3\text{Pb}]_2\text{NH}$	77
4.4.1 Der $\nu(\text{NH})$ -, $\delta(\text{NH})$ - und $\gamma(\text{NH})$ -Schwingungsbereich	77
4.4.2 Der $\nu(\text{Pb}_2\text{N})$ -Valenzschwingungsbereich	81
4.4.3 Zuordnungstabelle	85
4.4.4 Normalkoordinatenanalyse für das Modell $(\text{C}_3\text{Pb})_2\text{NH}$	88
4.5 Diskussion der Schwingungsspektren des tertiären Organoplumbylamins $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$	97
4.5.1 Der Schwingungsbereich der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung $\nu(\text{Pb}_3\text{N})$	97
4.5.2 Zuordnungstabelle	102
4.5.3 Normalkoordinatenanalyse für das Modell $(\text{C}_3\text{Pb})_3\text{N}$	103

5. Nucleophilie und Basizität von Organometall-	111
aminen der IV. Hauptgruppe im System CDCl_3 /Organo-	
metallamin	
5.1 Einführende Betrachtungen zu Basizitätsunter-	111
suchungen in CDCl_3 /Amin-Systemen	
5.2 $\nu(\text{C-D})$ -Frequenzverschiebungen von Organoblei-	117
Verbindungen im System CDCl_3	
5.3 Reaktionskinetische Beobachtungen im System	120
Organoplumbylamin/ CDCl_3	
5.4 Diskussion der Ergebnisse	123
6. Zur NMR-Spektroskopie von Organoblei-Verbindungen	126
6.1 Die ^{207}Pb - ^1H -Spin, Spin-Kopplung	126
6.2 ^1H -NMR-Spektren von t-Butylblei-Verbindungen	127
6.3 ^1H -NMR-Spektren von Isopropylblei-Verbindungen	133
6.4 ^1H -NMR-Spektren von Methylblei-Verbindungen	141
6.5 Diskussion der Ergebnisse	143
7. Experimenteller Teil	145
7.1 Darstellung und Charakterisierung von	145
t-Butylblei-Verbindungen	
7.1.1 Darstellung von Hexa-t-butyldiplumban	145
7.1.2 Darstellung von Tri-t-butylbleiiodid	148
7.1.3 Darstellung von Tri-t-butylbleihydroxid	151
7.1.4 Darstellung von Tri-t-butylplumbylamin	154
7.2 Darstellung und Charakterisierung von	159
Isopropylblei-Verbindungen	
7.2.1 Darstellung von Hexa-i-propyldiplumban	159
7.2.2 Darstellung von Tri-i-propylbleichlorid	162
7.2.3 Darstellung von Bis[tri-i-propylplumbyl]-amin	164

7.3 Darstellung und Charakterisierung von Neopentylblei-Verbindungen	168
7.3.1 Darstellung von Hexaneopentyl diplumban	168
7.3.2 Darstellung von Trineopentylbleibromid	170
7.3.3 Darstellung von Bis[trineopentylplumbyl]-amin	172
7.4 Darstellung und Charakterisierung von Methylblei-Verbindungen	173
7.4.1 Darstellung von Hexamethyldiplumban	173
7.4.2 Darstellung von Tetramethylplumban	174
7.4.3 Darstellung von Trimethylbleibromid	175
7.4.4 Darstellung von Tris[trimethylplumbyl]-amin	177
7.5 Spektrenkatalog der dargestellten Organoblei- Verbindungen	180
7.5.1 Zur Aufnahme der IR-Spektren	180
7.5.2 IR-Spektren	181
7.5.3 Raman-Spektren	187
7.5.4 Ausgewählte Schwingungsplots	190
8. Analyse bleiorganischer Verbindungen	193
8.1 Analyse der dargestellten Organoblei-Verbindungen	193
8.1.1 Bestimmung des Bleigehaltes	193
8.1.2 Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoff- Gehaltes	193
8.1.3 Halogenbestimmung	194
8.1.4 Bestimmung des Stickstoffgehaltes	194
8.1.5 Bestimmung der Molmassen	195
8.1.6 Aufnahme der Massenspektren	195
8.1.7 Zur Aufnahme der Raman-Spektren	195
8.1.8 Zur Lösungsmittelkompensation von IR-Tief- temperatur-Spektren	199

8.2 Stand der quantitativen Blei-Bestimmung in Luftproben	201
8.3 Versuche zur Blei-Abscheidung an Graphitrohr- küvetten für die Atom-Absorptions-Spektros- kopie	204
8.4 Halogenierung von Organoblei-Verbindungen mit ICl nach dem Dithizon-Extraktion-Ver- fahren	210
8.5 Diskussion der Ergebnisse	217
9. Zusammenfassung der Arbeit	218
10. Literaturverzeichnis	221
11. Anhang	228
11.1 Verwendete Rechenprogramme	228
11.2 Glasapparatur zum Umkristallisieren unter Inertgas-Atmosphäre	234

1. Einleitung

Bereits im Jahre 1853 wurde von Löwig¹⁾ die erste bleiorganische Verbindung, das Hexaethyldiplumban, durch Umsetzung von Ethyl - jodid mit einer Natrium-Blei-Legierung dargestellt. Seit dieser Zeit hat sich die Chemie der Organoblei-Verbindungen ständig wachsenden Interesses erfreut. So schätzten Willemsens und van der Kerk²⁾ schon bis 1965 die Zahl der synthetisierten bleiorganischen Verbindungen auf etwa 1200. Nur von Silicium, Quecksilber und Zinn wurden bis zu diesem Zeitpunkt mehr metallorganische Verbindungen dargestellt.

Nachdem Midgley und Boyd³⁾ im Jahre 1921 entdeckten, daß Zusätze von Tetramethyl- und Tetraethylplumban die Klopffestigkeit bei der Verbrennung von Benzin in Ottomotoren ganz entscheidend verbessern, gewannen Organoblei-Verbindungen zunehmend an Bedeutung. Darüber hinaus finden Organoblei-Verbindungen vielfältige technische Verwendung, z.B. als Zusätze zu Antifouling-Farben, zur Holzkonservierung usw.

Das Interesse an der Chemie der Organoblei-Verbindungen hat sich in den letzten Jahren stark verlagert. Nach der präparativen Phase, die durch die herausragenden Arbeiten von Grüttner, Krause und Mitarbeitern⁴⁻⁶⁾ zwischen 1915-1936 bestimmt war, sind nun die Fragen zur Struktur, den Bindungseigenschaften und Reaktionsmechanismen in den Vordergrund des Interesses getreten. Willemsens und van der Kerk⁷⁾ untersuchten sehr ausführlich die Eigenschaften der Pb-C-Bindungen. Mit 130 kJ/mol ist die Pb-C-

Bindung die schwächste M-C-Bindung innerhalb der Elemente der IV. Hauptgruppe. Daher wird die Pb-C-Bindung im Verlauf vieler Reaktionen leicht gespalten. Bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C tritt vollständige Zersetzung der Organoblei-Verbindungen ein. Obwohl in anorganischen Salzen des Bleis die Oxidationszahl +2 überwiegt, findet man in Organoblei-Verbindungen ausschließlich sp^3 -hybridisierte Atomorbitale am Bleiatom. Bis heute ist es noch nicht gelungen, carbenanaloge bivalente Organoblei-Verbindungen zu isolieren, obwohl sie als reaktive Zwischenstufen vieler Reaktionen betrachtet werden müssen.

Cook, Frey und Shapiro⁸⁾ behandeln in einem Übersichtsartikel die Darstellung und die Eigenschaften der Blei-Halogen- und Blei-Halogenoid-Bindungen. Aus Dipolmoment-Messungen muß geschlossen werden, daß die Blei-Halogen-Bindungen in R_3PbX und R_2PbX_2 hohe ionische Anteile haben, so daß diese Verbindungen im Feststoff über Halogen-Brücken assoziiert sind. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen jedoch in Konzentrationen von 0,02 - 0,1-M Monomere, die auf vorhandene kovalente Bindungsanteile zurückzuführen sind. $RPbX_3$ -Verbindungen sind bislang nicht rein isoliert worden, da sie vermutlich ebenso unbeständig wie anorganische PbX_4 -Verbindungen sind. Neumann und Kühlein⁹⁾ haben Reaktionen von Pb-N- und Pb-O-Bindungen zusammengestellt. Die Pb-O-Bindung ist viel reaktiver als die Sn-O-Bindung, so daß die Trialkylbleihydroxide sehr starke Basen sind und leicht mit dem CO_2 der Luft reagieren. Sehr wenig ist bisher über die Pb-N-Bindung bekannt. Willemsens und van der Kerk²⁾ konnten verschiedene N-Plumbylhetero-

cyclische Verbindungen darstellen. Die Umsetzung von Lithiumdialkylamiden mit Organobleihalogeniden bot für Neumann und Kühlein¹⁰⁻¹¹⁾ einen Syntheseweg zur Darstellung von Organoblei-aminen des Typs $R_3PbNR'_2$. Diese Verbindungen sind äußerst hydrolyseempfindlich und zersetzen sich langsam bei $T > 20^\circ C$.

2. Ausgangsposition der Arbeit

2.1. Literaturübersicht

2.1.1. Moleküleigenschaften von Blei-Kohlenstoff- und Blei-Halogen-Verbindungen

In Tabelle 2.1 sind einige physikalische Daten der Elemente der IV.Hauptgruppe vergleichend zusammengestellt⁹⁾.

Me	Elektro- negativität ^a	Kovalenter Radius [pm]	Bindungs- länge [pm] Me-C	Dissoziationsenergie Me-C Me-Me [kJ/mol]	
C	2,60	77	154	364	335
Si	1,90	118	195	272	310
Ge	2,00	122	199	251	268
Sn	1,93	140	217	197	201
Pb	2,45	152	229	130	96

a) Elektronegativitäten nach Allred und Rochow¹²⁾

Tabelle 2.1 Physikalische Daten der Elemente der IV.Hauptgruppe

Es fällt auf, daß Blei nach Allred und Rochow¹²⁾ elektronegativer als die Elemente Si, Ge und Sn ist. Die Festlegung der Elektronegativität des Bleis hat in der Literatur zu heftigen Kontroversen¹³⁾ geführt, so daß sich beliebige Werte von 1,13 bis 2,45 finden lassen¹⁴⁻¹⁶⁾ und damit jede gewünschte Kombination $Si > Ge > Sn > Pb$ oder $Si > Pb > Sn = Ge$ usw. möglich ist. Ebsworth¹⁷⁾ sieht zwei Ursachen für die kontroverse Diskussion. Die Elektronegativität wird üblicherweise als atomare Eigenschaft unabhängig vom Einfluß der an dem betrachteten Atom gebundenen Gruppen definiert. Die Elektronegativität als "Kraft eines neutralen Atoms in einem Molekül, Elektronen an sich zu ziehen"¹⁸⁾ ist nur ein Faktor von mehreren, deren Wechselwirkung aufeinander die Eigenschaften eines Atoms in einer beliebigen Verbindung ausmachen. Zum anderen werden die elektronischen Strukturen nicht berücksichtigt. So wird nicht zwischen dem Einfluß von σ - und π -Bindungen unterschieden. Es ist verständlich, daß sich gerade am Bleiatom die kontroverse Betrachtung der Elektronegativität ergeben mußte. Im zweiwertigen Zustand liegt Blei ionisch gebunden vor, während in den Organoblei-Verbindungen die vier Außenelektronen sp^3 -hybridisiert sind. Die Allred-Rochow-Werte der Tabelle 2.1 entstammen NMR- und NQR-Untersuchungen analoger Verbindungen der Elemente der IV.Hauptgruppe, in denen die Hybridisierung der Bindungorbitale gleich ist. Die Autoren verfolgen dabei das Konzept der "Orbital-Elektronegativität"¹⁹⁾. Das Vorgehen von Pritchard und Skinner²⁰⁾ scheint geeignet, diese Kontroverse zu beenden. Sie bildeten Mittelwerte aus den verschiedenen Bestimmungsmethoden und ordneten die Elemente der IV.Hauptgruppe entsprechend ihrer Elek-

tronegativität in folgender Reihe:



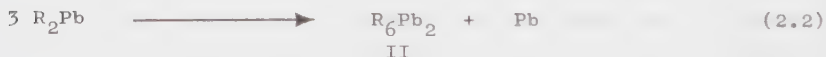
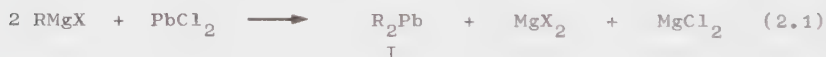
Man erkennt daraus, daß die Polarität der Pb-C-Bindung den entsprechenden Si-, Ge- und Sn-Bindungen entspricht. Die Polarisierbarkeit der Pb-C-Bindung wird jedoch wesentlich größer sein als die der übrigen Bindungen. Abschließend ist zum Konzept der Elektronegativität zu sagen, daß das chemische Verhalten des Bleiatoms in seinen organischen Verbindungen besser durch die vergleichende Betrachtung der Eigenschaften entsprechender Verbindungen der übrigen Elemente der IV.Hauptgruppe verstanden wird, wie es im Kap. 3 dieser Arbeit ausführlich für die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse dargestellt wird, anstatt den Begriff der Elektronegativität heranzuziehen.

Der große kovalente Radius des Bleiatoms und die dadurch bedingten großen Bindungsabstände sind für die geringen Pb-Bindungsenergien verantwortlich. So hat die große Reaktivität des Bleis auch in dem großen kovalenten Radius ihre Ursache, da selbst sperrige Substituenten das Bleiatom kaum gegen nucleophile Angriffe abschirmen können. Daher mußten zur Stabilisierung des in dieser Arbeit erstmals dargestellten primären Organoplumbylamins $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ Verbindungen eingesetzt werden, die ausreichend sterisch hindernd sind. Auf Grund der Erfahrungen aus der Darstellung von Tri-t-butylstannylamin²¹⁾ sollte auch für das Bleiatom der ausreichend sperrige Substituent die t-Butyl-Gruppe sein. Bislang war es jedoch nicht möglich gewesen, mehr als zwei t-Butylgruppen am Bleiatom zu stabilisieren²²⁾. Daher entstand das Problem, eine bis dahin unbekannte

Organoblei-Verbindung, ein Tri-t-butylplumbylhalogenid $(t-C_4H_9)_3PbX$, als Ausgangsverbindung für die folgende Ammonolyse-Reaktion darzustellen.

Zur Darstellung von Organoblei-Verbindungen hat sich infolge der Instabilität von $PbCl_4$ bei Raumtemperatur und seines hohen Oxidationspotentials die Grignard-Reaktion mit $PbCl_2$ allgemein durchgesetzt.

Krause und von Grosse⁶⁾ formulierten für die Grignard-Reaktion folgende Einzelschritte:



Als Zwischenprodukt wird ein Carbenanalogon I diskutiert. Diese Verbindung sollte sp^2 -hybridisiert sein. Bisher war es jedoch nicht möglich, diese Zwischenstufe z.B. als Dialkylplumban, zu isolieren. Deutliche Anzeichen für die Existenz dieser Zwischenstufe konnten auch in dieser Arbeit beobachtet werden. So färbte sich die Grignard-Reaktionsmischung nach Zugabe von $PbCl_2$ an - fänglich rotbraun, um anschließend bei Temperaturerhöhung eine

olivgrüne Färbung anzunehmen. Krause und Reissaus²³⁾ berichteten von der Darstellung einer roten Organoblei-Verbindung, die sie aus der Reaktion von PbCl_2 und Phenylmagnesiumbromid in Ether isolieren konnten. Sie bezeichneten auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen diese Verbindung als Diphenylplumban und glaubten, die postulierte Zwischenstufe gefunden zu haben. Willemsens und van der Kerk²⁴⁾ konnten jedoch diese Versuchsergebnisse nicht reproduzieren und isolierten unter denselben Versuchsbedingungen ausschließlich Tetrakis[triphenylplumbyl]-blei, $(\text{Ph}_3\text{Pb})_4\text{Pb}$, ebenfalls eine rot gefärbte Verbindung.

In einem zweiten Schritt der Grignard-Reaktion kommt es dann zu einer spontanen Disproportionierung (2.2) der thermisch sehr instabilen und hoch reaktiven Zwischenstufe I unter Blei-Abscheidung. Sind Alkylgruppen geringer Raumerfüllung am Blei substituiert, wie Methyl- oder Ethylgruppen, so schließt sich eine weitere thermische Disproportionierung (2.3) zu Tetraalkylblei III an. Williams²⁵⁾ hat die in (2.1-2.3) diskutierten Reaktionsschritte in THF ausführlich untersucht und dabei die Beobachtung gemacht, daß das intermediär gebildete Dialkylplumban I in einem Überschuß an Grignard-Reagenz ohne Disproportionierung weiterreagiert.



Die Existenz der Verbindung IV konnte Williams²⁵⁾ durch die Isolierung von Trimethylplumbylmagnesiumchlorid sichern. Durch

Zugabe von Alkylhalogeniden (2.5) zu IV kann die Bildung von tetraalkylierten Organoblei-Verbindungen V ohne Bleiausscheidung erreicht werden. Die Ausbeute an V konnte Williams²⁶⁾ steigern, indem er das Alkylchlorid durch ein Alkyljodid ersetzte.

Wie die Ausführungen zeigen, stellt die Grignard-Reaktion mit $PbCl_2$ einen sehr komplexen Mechanismus dar. Vermutlich werden, wie Krause²³⁾ und Williams²⁵⁾ zeigen, mehrere konkurrierende Reaktionswege je nach Wahl der Reaktionsbedingungen ablaufen. Da die Dissoziationsenergie von nur 96 kJ/Mol für die Pb-Pb-Bindung und 130 kJ/Mol für die Pb-C-Bindung während der Grignard-Reaktion leicht aufgebracht wird, ist ein sehr komplexer Reaktionsverlauf sehr wahrscheinlich.

Eine interessante Variante der Grignard-Reaktion hatte schon 1925 Danzer²⁷⁾ vorgestellt. So bromierte er bei tiefer Temperatur eine etherische Lösung von Hexa-n-butyldiplumban und versetzte sie anschließend wieder mit n-Butylmagnesiumchlorid. Er konnte unter diesen Bedingungen sowohl das Tetra-n-butyldiplumban, als auch das Tri-i-butyl-n-butyldiplumban isolieren.

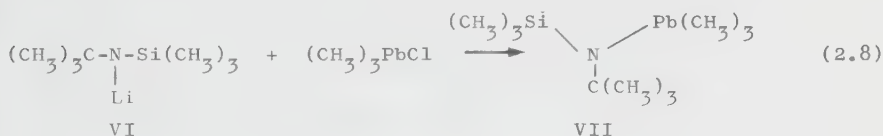
2.1.2 Bildungstendenz und Moleküleigenschaften von Blei-Stickstoff-Verbindungen

Bislang war über diese Verbindungsklasse sehr wenig bekannt. Die Verbindungen mit der allgemeinen Formel $R_3PbN<$ sind über die Reaktionen (2.6) und (2.7) durch Umsetzung von Triorgano-bleihalogeniden mit Amino-Verbindungen oder Alkalimetallsalzen der Stickstoff-Verbindungen darstellbar.



M = Alkalimetall

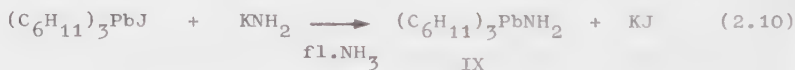
Neumann und Kühlein¹⁰⁻¹¹⁾ haben so gemäß (2.6) und (2.7) Diethylamino-triethylblei, Diethylamino-tributylblei, Diethylamino-tricyclohexylblei und Diethylamino-triphenylblei dargestellt; von den beiden zuletzt genannten Verbindungen konnten sie nur Lösungen erhalten. Schumann-Ruidisch und Mitarbeiter²⁸⁾ konnten über die Umsetzung von Lithium-N-trimethylsilyl-t-butylamid VI mit Trimethylbleichlorid ein N-trimethylsilyl-N-trimethylplumbyl-t-butylamin VII darstellen.



1970 gelang Schumann und Mitarbeitern²⁹⁾ die Trimethylsilyl-Gruppe des Amins VII durch eine Methylgruppe zu substituieren. Schmitz-Du Mont und Jansen³⁰⁾ untersuchten 1966 Ammonolyse-Reaktionen des Bleitetraphenyls und konnten die vollständige Abspaltung der Phenylgruppen durch die Reaktion mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak beobachten.



Als Reaktionsprodukt fielen ein farbloses Amidosalz des zweiwertigen Bleis, $K[Pb(NH_2)_3]$ (VIII) und eine geringe Menge einer hochexplosiven $Pb(IV)$ -Stickstoff-Verbindung an. Die Autoren konnten damit erstmalig die Existenz einer Stickstoff-Verbindung des vierwertigen Bleis nachweisen, die nicht am Stickstoffatom Alkyl- oder Aryl-substituiert war. Zur Stabilisierung solch einer Blei-Stickstoff-Verbindung sollte das Bleiatom mit Alkylgruppen substituiert werden. Auf Grund der Erfahrungen über Ammonolyse-Reaktionen von Organozinn-Verbindungen³¹⁾ war bekannt, daß die Tendenz zur Spaltung der Sn-C-Bindung stark von der Anionenstabilität, d.h. der Polarität der Bindung abhängt. Deshalb setzten Schmitz-Du Mont und Jansen³²⁾ in weiteren Versuchen Tricyclohexylbleiiodid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak um:



Hierbei konnte als erstes sekundäres Organoplumbylamin das Bis[tricyclohexylplumbyl]-amin X isoliert werden. Die Autoren geben zur Darstellung von X die Reaktionen (2.10) und (2.11) an, dabei wird vermutlich als Zwischenprodukt ein primäres Amin IX gebildet, das unter Kondensation (2.11) und Ammoniakabspaltung sofort zum sekundären Amin X weiterreagiert. Im IR-Spektrum konnte zwar die $\nu(NH)$ -Valenzschwingung nicht beobachtet werden, dagegen

aber außer den vom Cyclohexylbleijodid her bekannten Cyclohexyl-Gerüst-Schwingungen eine mittelstarke Bande bei 648 cm^{-1} . Diese Bande wurde der antisymmetrischen $\nu(\text{Pb}_2\text{N})$ -Valenzschwingung zugeordnet. Weitere Organobleiamine wurden bislang nicht dargestellt, weniger aus mangelndem Interesse, sondern vielmehr auf Grund der großen Reaktivität der Pb-N-Bindung⁹⁾.

2.2 Aufgabenstellung

Die geringe Kenntnis über Organoblei-Stickstoff-Verbindungen verlangte eine eingehende Untersuchung der Moleküleigenschaften der Blei-Stickstoff-Bindungen sowohl präparativ als auch schwingungsspektroskopisch. Das Ziel dieser Arbeit liegt daher in der Darstellung geeigneter Aminsysteme, an denen die Blei-Stickstoff-Gerüst-Schwingungen exemplarisch untersucht und mit den entsprechenden Schwingungen der übrigen Organometallamine der IV. Hauptgruppe verglichen werden können. Dazu muß die Aufgabenstellung in folgende Teilbereiche untergliedert werden:

- a) Darstellung sterisch geeigneter Ausgangsverbindungen zur Synthese des bisher nicht bekannten primären Organobleiamins des Typs R_3PbNH_2 .
- b) Synthese bisher nicht bekannter sekundärer und tertiärer Organobleiamine durch Steuerung der sterischen Hinderung über die Substitution geeigneter Alkylgruppen am Bleiatom.

- c) Schwingungsspektroskopische Untersuchung der dargestellten Aminsysteme und vollständige Zuordnung der Normalschwingungen durch Hydrolyse-Experimente und ND_2^- , ND^- und ^{15}N -Isotopensubstitution unter der besonderen Berücksichtigung der PbNH_2^- , Pb_2NH^- und Pb_3N -Gerüste.
- d) Durchführung von Normalkoordinaten-Analysen für die $\text{C}_3\text{PbNH}_2^-$, $(\text{C}_3\text{Pb})_2\text{NH}^-$ und $(\text{C}_3\text{Pb})_3\text{N}$ -Gerüste zur Berechnung von Valenzkraftfeldern, die die beobachteten Normalschwingungen hinreichend beschreiben. Ermittlung von PbN - und PbC -Kraftkonstanten und Abschätzung der PbN -Bindungsstärke.
- e) Untersuchung des Einflusses von Aggregatzustandsänderungen und Lösungsmitteln auf die PbNH_2^- , Pb_2NH^- und Pb_3N -Gerüstschwingungen. Dabei soll das Akzeptorverhalten des Aminstickstoffs durch Wasserstoff-Brückenbindungen zu Aminen und zu Deuterochloroform mit dem Akzeptorverhalten der übrigen Organometallaminen der IV.Hauptgruppe verglichen werden.
- f) Wegen der hohen Toxizität der Organoblei-Verbindungen, soll der Gehalt an diesen Verbindungen in Luftproben vom Arbeitsplatz unter Einsatz der Atom-Absorptions-Spektroskopie untersucht werden.

3. Zur Darstellung von primären, sekundären und tertiären
Organoplumbylaminen des Typs R_3PbNH_2 , $(R_3Pb)_2NH$ und
 $(R_3Pb)_3N$

3.1. Zur Darstellung sterisch gehinderter Ausgangsverbindungen

3.1.1. Bildungstendenz und Stabilität von t-Butylblei-Verbindungen

Infolge der Instabilität von $PbCl_4$ (siehe Kap. 2.1.1.) wurde auch in dieser Arbeit die Grignard-Reaktion mit $PbCl_2$ zur Synthese sterisch gehinderter Organoblei-Verbindungen ausgewählt.



Gemäß (3.1) konnte erstmals eine dritte t-Butylgruppe am Blei-atom substituiert werden. Hinweise auf ein Di-t-butylplumban, $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2\text{Pb}$, entsprechend der Gleichung (2.1), das nach Krause und Grosse⁶⁾ als Zwischenprodukt zu erwarten ist, konnten ebenfalls gefunden werden. So färbte sich die Reaktionsmischung nach beendeter $PbCl_2$ -Zugabe rotbraun, bei Temperaturerhöhung auf 0°C jedoch olivgrün. Es wurde mehrmals ohne Erfolg versucht, dieses rotbraune Zwischenprodukt zu isolieren; aber vermutlich sind die Dialkylplumbane sehr hydrolyseempfindlich und daher gar nicht über eine Grignard-Reaktion darzustellen. Auf Grund der großen Raumerfüllung der t-Butyl-Gruppen findet keine der Gleichung (2.3) analoge Disproportionierung des Hexa-

t-butyldiplumbans I zum Tetra-t-butylplumban III statt. Das Hexa-t-butyldiplumban I wurde mit Iod/KI bei -40°C umgesetzt und dadurch erstmals das Tri-t-butylbleiiodid II dargestellt.



Durch die Zugabe von KI spaltet das I_3^- -Ion als nucleophiles Agens die Pb-Pb-Bindung. In einem weiteren Versuch zur Darstellung des $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Pb}$ III wurde das Iodid II erneut in einer Grignard-Reaktion mit t-Butylmagnesiumchlorid umgesetzt.



Die folgende Hydrolyse der Grignard-Reaktions-Mischung aus Gleichung (3.3) ergab ausschließlich als Produkt ein Tri-t-butylbleihydroxid, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbOH}$, so daß auch die Reaktionsführung gemäß (3.3) nicht zur Bildung eines Tetra-t-butylplumbans führen kann. Wie bereits diskutiert, wird sich infolge der sterischen Hinderung durch die drei t-Butylgruppen keine vierte am Bleiatom substituieren lassen.

Das Hexa-t-butyldiplumban I ist thermisch äußerst instabil und zersetzt sich durch Reaktion mit Sauerstoff und unter Lichteinwirkung. Razuvaev und Mitarbeiter³³⁾ haben die Zersetzungsreaktionen an Hexaethyldiplumban untersucht und diskutieren autokatalytische Effekte durch feinverteiltes elementares Blei. In dieser Arbeit konnte bei der Aufarbeitung von Hexa-isopropyl-

diplumban eine ähnliche Beobachtung gemacht werden (7.2.1), als sich bei Zimmertemperatur über eine Kettenreaktion 13 g dieser Verbindung unter zunehmender Bleiausscheidung spontan unter Verpuffung zersetzten. Daher wurden alle in dieser Arbeit dargestellten Organoblei-Verbindungen vor ihrer spektroskopischen Untersuchung über Aktivkohle/ Al_2O_3 bei tiefen Temperaturen (-30°C) gereinigt und dann umkristallisiert. Auf Grund dieser Arbeitsweise konnten die Verbindungen danach im Kühlschrank bei -7°C unter Lichtabschluß über einige Wochen unzer setzt aufbewahrt werden.

3.1.2. Untersuchung zur Stabilität von Blei-Blei-Bindungen an Hand von UV-Absorptionsspektren

Auf Grund der geringen Dissoziationsenergie der Blei-Blei-Bindung und der damit verbundenen leichten homolytischen Spaltung glaubte Krause³⁴⁾, freie R_3Pb -Radikale isoliert zu haben, obwohl es sich in Wirklichkeit um das Hexacyclohexyldiplumban handelte. Erst in neuerer Zeit konnten Drenth und Mitarbeiter^{35,36)} auf Grund von UV-Absorptionsmessungen zweifelsfrei die Existenz von Hexacyclohexyldiplumban beweisen. Auch in ESR-Spektren lassen sich keine Anzeichen auf R_3Pb -Radikale finden³⁶⁾. Abb. 3.1 zeigt das UV-Spektrum von Hexacyclohexyldiplumban. Man erkennt deutlich eine Absorptionsbande bei 254 nm, die einem $\sigma-\sigma^*$ -Übergang der Pb-Pb-Bindung zugeordnet werden muß. Normalerweise geben Valenzelektronen in σ -Bindungen keine Absorptionen im nahen UV. In der Pb-Pb-Bindung liegt aber ein erheblich größerer Bindungsabstand vor, als in organischen Einfachbindungen.

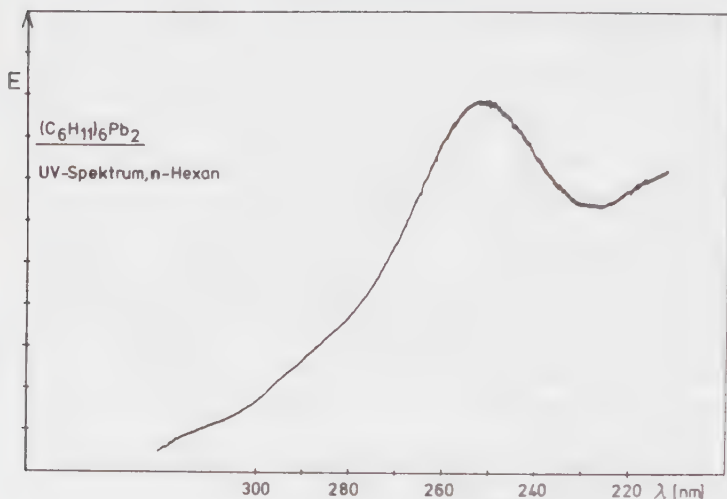


Abb. 3.1: UV-Spektrum von $(C_6H_{11})_6Pb_2$ in n-Hexan
Konzentration: $4,95 \cdot 10^{-5}$ mol/l, d = 1 cm

Aus dem Absorptionsmaximum bei 254 nm berechneten Drenth und Mitarbeiter³⁵⁾ für das $(C_6H_{11})_6Pb_2$ eine Kastenlänge von 479 pm unter der Annahme eines konstanten Potentials im eindimensionalen Kasten. Dieser Abstand ist dreimal größer als der kovalente Radius des Bleiatoms.

Im UV-Spektrum von Hexaphenyldiplumban, $(C_6H_5)_6Pb_2$, werden zwei Absorptionsbanden bei 250 und 294 nm beobachtet. Die Absorptionsbande bei 294 nm konnte auf Grund ihrer Verbreiterung bei höheren Temperaturen eindeutig der Pb-Pb-Bindung zugeordnet werden³⁶⁾.

Die bathochrome Verschiebung von 254 nm im $(C_6H_{11})_6Pb_2$ auf 294 nm im $(C_6H_5)_6Pb_2$ kann nur als Folge der größeren Polarisierbarkeit der Pb-Pb-Bindung im $(C_6H_5)_6Pb_2$ verstanden werden.

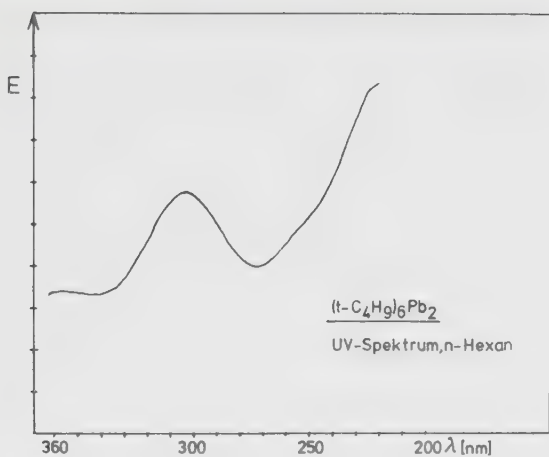


Abb. 3.2: UV-Spektrum von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_6\text{Pb}_2$ in n-Hexan
Konzentration: $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm

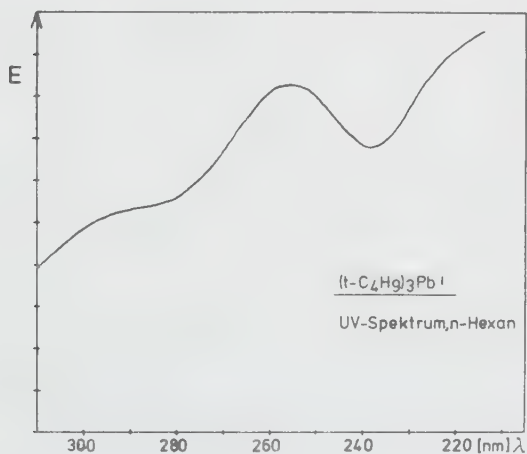


Abb. 3.3: UV-Spektrum von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$ in n-Hexan
Konzentration: $3,1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm

In der Abb. 3.2 ist das UV-Spektrum von Hexa-t-butyldiplumban, $(t-C_4H_9)_6Pb_2$, dargestellt. Man erkennt in dem Spektrum deutlich nur eine Absorptionsbande bei 304 nm, die entsprechend nur einem $\sigma-\sigma^*$ -Übergang der Pb-Pb-Bindung zugeordnet werden kann. Im Spektrum von Tri-t-butylbleiiodid, $(t-C_4H_9)_3PbI$, (Abb. 3.3) erkennt man eine Absorptionsbande bei 256 nm. Die Pb-I-Bindung müßte demnach, da Pb-X-Bindungen keine Absorptionen im nahen UV geben, so stark polarisiert sein, daß diese Absorptionsbande einem $\sigma-\sigma^*$ -Übergang der Pb-I-Bindung zugeordnet werden könnte. In der Tabelle 3.1 sind zur besseren Übersicht die Wellenlängen der Absorptionsbanden zusammengestellt.

Verbindung	λ_{max} {nm}	Farbe
$(C_6H_5)_6Pb_2^a$	294	hellgelb
$(C_6H_{11})_6Pb_2$	254	gelb
$(t-C_4H_9)_6Pb_2$	304	orangerot
$(t-C_4H_9)_3PbI$	256	gelb
^a Ref. 35		

Tabelle: 3.1 Wellenlängen der Absorptionsbanden von Organoblei-Verbindungen im Bereich von 210 bis 700 nm

Alle in der Tabelle 3.1 aufgeführten Organoblei-Verbindungen zeigen thermochrome Eigenschaften, d.h. ihre Färbung wird bei Abkühlung reversibel blasser. Die Ursache hierfür kann nicht in der Bildung von R_3Pb -Radikalen liegen, wie Drenth und Mitarbeiter³⁶⁾ zeigten, sondern muß mit der temperaturabhängigen Verteilung von Molekülen über Schwingungsniveaus zusammenhängen. Die Verbreiterung von UV-Absorptionsbanden ist in Mole-

külen, die schwere Atome enthalten ein bekanntes Phänomen⁹¹⁻⁹³⁾.

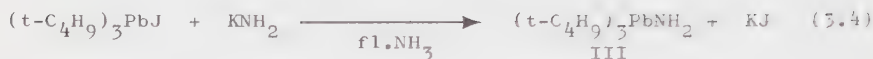
So läßt sich bei Temperaturerhöhung ein bathochromer Effekt als Folge der Verbreiterung der Absorptionsbande, bei Abkühlung aber ein hypsochromer Effekt beobachten. Obwohl mit 96 kJ/mol die Dissoziationsenergie äußerst gering ist, wird dennoch im UV-Spektrum der Diplumbane eine Absorptionsbande der Pb-Pb-Bindung beobachtet, während sich keine Anzeichen für R_3Pb -Radikale finden lassen. Sterische Einflüsse der Substituenten am Bleiatom müssen als Ursache für die Rotverschiebung der Absorptionsbande im Spektrum von $(t-C_4H_9)_6Pb_2$ im Vergleich zum $(C_6H_{11})_6Pb_2$ angesehen werden.

Preut und Huber³⁷⁾ konnten die Molekülstruktur von $(C_6H_5)_6Pb_2$ kristallographisch bestimmen und ermittelten einen Pb-Pb-Abstand von 284 pm, der recht gut mit dem doppelten kovalenten Radius des Bleiatoms (304 pm) übereinstimmt. Unter der Berücksichtigung dieser Arbeit muß der Drenthsche Wert für das $(C_6H_{11})_6Pb_2$ (478 pm) sehr kritisch betrachtet werden. Vergleicht man die Lage der Absorptionsmaxima der Pb-Pb-Bindung von $(C_6H_5)_6Pb_2$ mit $(t-C_4H_9)_6Pb_2$, so kann daraus ein Pb-Pb-Abstand von ca. 284 pm für $(t-C_4H_9)_6Pb_2$ abgeleitet werden. Sicherheit könnte aber nur die Elektronenbeugung oder eine kristallographische Untersuchung geben.

3.2. Darstellung von primären, sekundären und tertiären Organoplumbylaminen durch die Wahl sterisch hindernder Alkylgruppen am Bleiatom

Durch die Arbeiten von Götze^{21,38)} lagen umfangreiche Erfahrungen vor, extrem hydrolyseempfindliche Germanium- und Zinn-Stickstoff-Verbindungen in einer Zweischenkel-Druckapparatur darzustellen. Analog wurden die Organometallamine des Bleis in flüssigem Am-

moniak umgesetzt:



In der Reaktionsgleichung (3.4) ist als Beispiel die Darstellung von Tri-t-butylplumbylamin III aufgeführt. Diese Ammonolyse-Reaktionen sind im Mechanismus ähnlich wie die nucleophilen Substitutions-Reaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom zu behandeln:

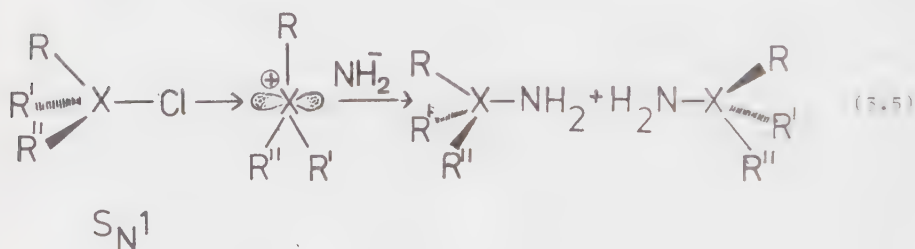


Abb. 3.4: Mechanismus der nucleophilen Substitution nach S_N1

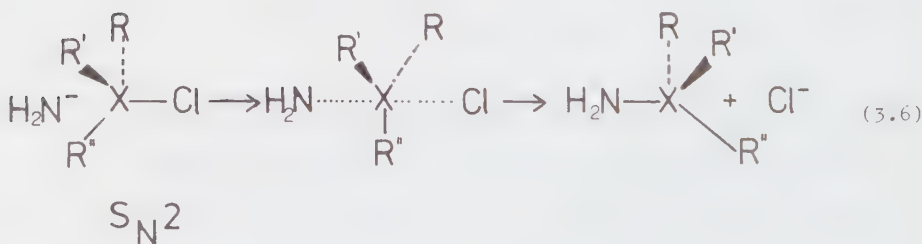


Abb. 3.5: Mechanismus der nucleophilen Substitution nach S_N2

So können grundsätzlich Ammonolyse-Reaktionen nach beiden Mechanismen ablaufen, welcher aber in der jeweiligen Reaktion bevorzugt wird, hängt von mehreren Faktoren ab. So wird von Sykes³⁹⁾ sehr ausführlich dargestellt, daß für die Hydrolyse von Alkylbromiden induktive und sterische Effekte den Reaktionsmechanismus sehr stark beeinflussen.

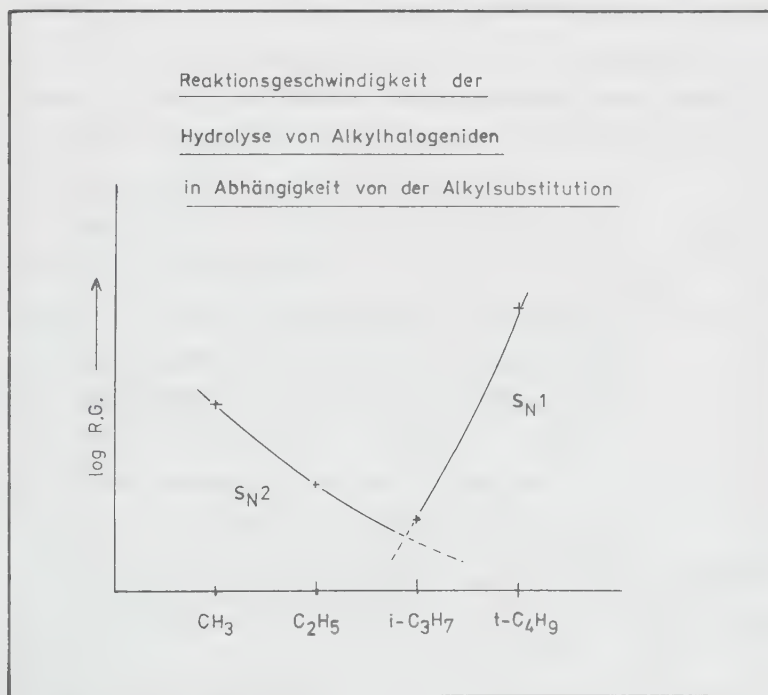
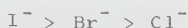


Abb. 3.6: Sterische Einflüsse auf den Reaktionsmechanismus von Hydrolyse-Reaktionen der Alkylbromide nach ³⁹⁾

Während Methyl- und Ethylbromid nach einem reinen S_N2 -Mechanismus hydrolysiert werden, bewirkt der +I-Effekt der zusätzlichen Methylgruppe bei Isopropylbromid eine Zunahme der negativen Ladung am α -ständigen C-Atom, so daß der S_N2 -Angriff sehr erschwert wird. Das t-Butylbromid reagiert dann ausschließlich nach dem S_N1 -Mechanismus, da zusätzlich zu dem +I-Effekt der drei Methylgruppen das Carboniumion durch Hyperkonjugation stabilisiert wird und auf Grund der Raumerfüllung der Methylgruppen der pentakoordinierte Übergangszustand nur schwer erreicht werden kann. Einen wichtigen Einfluß auf den Reaktionsmechanismus übt auch die Nucleophilie des angreifenden Agens aus. Mit zunehmender Nucleophilie wird der S_N2 -Mechanismus stärker begünstigt. Man muß annehmen, daß für die Alkalimetallamide ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen wie in den Alkalimetallaziden⁴⁰⁾. Während im Lithiumamid ein starker kovalenter Bindungsanteil die Dissoziation des Amids erschwert und dadurch die Nucleophilie herabsetzt, wird über das Natriumamid zum Kaliumamid der ionische Anteil überwiegen. So konnte durch den Einsatz von Lithiumamid die Ausbeute an Tris[trimethylstannyl]-amin aus der Ammonolyse-Reaktion von Trimethylzinnchlorid in flüssigem Ammoniak (13%) bei Verwendung von Natriumamid auf 73% gesteigert werden⁴¹⁾. Es ist noch zu beachten, daß alle Ammonolyse-Reaktionen von $(CH_3)_3MeX$ -Verbindungen nur im System $LiNH_2/NH_3$ durchgeführt werden dürfen, da bei Verwendung der übrigen Alkaliamide auch die Me-C-Bindung unter Methanbildung gespalten wird; dabei entstehen die Amidokomplexe $K_2[Sn(NH_2)_6]$ ^{41, 42)} und $K_3(Ge_4N_3NH)(NH)_4$ ⁴³⁾. Zur Darstellung des Tris[trimethylplumbyl]-amin wurde versucht, Trimethylbleibromid mit KNH_2

bei -40°C in flüssigem Ammoniak umzusetzen dabei wurde Gasentwicklung beobachtet, vermutlich Methan, und das Reaktionsprodukt war schwarz gefärbt, ein Hinweis, daß unter diesen Reaktionsbedingungen die Pb-C-Bindung gespalten worden war. Bei -60°C konnte schließlich unter den angegebenen Bedingungen auch mit KNH_2 das gewünschte Tris[trimethylplumbyl]-amin erhalten werden, ohne die Pb-C-Bindung zu spalten. Trotzdem wurde in den in dieser Arbeit durchgeführten Ammonolysen zur Darstellung des tertiären Organoplumbylamins der schonendere Umsatz mit LiNH_2 gewählt. Wird die Abgangsgruppe der nucleophilen Substitution betrachtet, so läßt sich eine Steigerung der Reaktivität in der Reihenfolge:

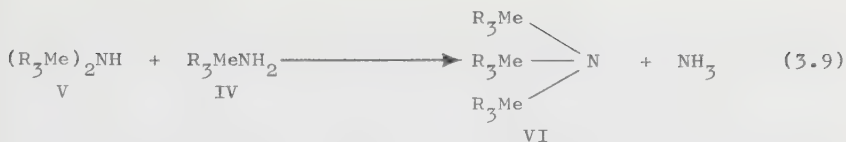


beobachten, die im Gegensatz zur Basenstärke $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ und für die nucleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom auch im Gegensatz zur Bindungsstärke

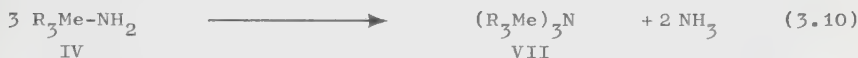


steht. Als Ursache für dieses Verhalten muß die Solvatationsenergie, die für kleine Ionen mit konzentrierter Ladung größer als für große Ionen mit diffus verteilter Ladung ist, angesehen werden.⁴⁴⁾

F^- (gas)	→	F^- (aq)	$\Delta H = - 489,8 \text{ kJ/mol}$
Cl^- (gas)	→	Cl^- (aq)	$\Delta H = - 355,8 \quad "$
Br^- (gas)	→	Br^- (aq)	$\Delta H = - 326,5 \quad "$
I^- (gas)	→	I^- (aq)	$\Delta H = - 284,7 \quad "$



oder entsprechend als Bruttogleichung:

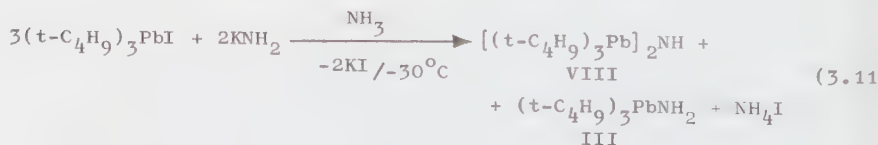


Der in den Reaktionsgleichungen (3.7-10) diskutierte Reaktionsablauf der Ammonolyse-Reaktion mit Kondensations-Folgereaktionen konnte von Götze^{21,46,47)} durch die Darstellung der primären Germanium- und Zinnamine $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeNH}_2$ bzw. $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnNH}_2$ bestätigt werden. Es wurde gezeigt, daß sich durch eine systematische Änderung der sterischen Hinderung durch die Raumerfüllung der Alkylgruppen an den Metallatomen gezielt primäre, sekundäre und tertiäre Organometallamine darstellen lassen. Während beim Germanium durch die Isopropyl-Gruppe das primäre Amin stabilisiert werden konnte, mußte für die Darstellung des primären Zinnamins als Folge des größeren kovalenten Radius am Zinnatom die t-Butyl-Gruppe oder die Neophyl-Gruppe, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{-}$, substituiert werden. Durch die Verminderung der sterischen Hinderung der Alkylreste beim Germanium von i-Propyl zu n-Propyl und beim Zinn von t-Butyl zu i-Butyl konnten die sekundären Organometallamine, $(\text{R}_3\text{Me})_2\text{NH}$, dargestellt werden. Die tertiären Organometallamine VII konnten mit Alkyl-Gruppen sehr geringer Raumerfüllung, Methyl beim Germanium und n-Propyl, Ethyl und

Methyl beim Zinn dargestellt werden.

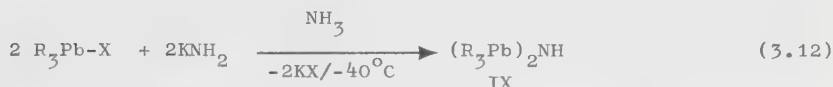
Bildung des primären Organoplumbylamins $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$

Auf Grund dieser Erfahrungen lag es nahe, durch t-Butyl-Substitution am Blei ein bisher unbekanntes primäres Bleiamin IV des Typs R_3PbNH_2 gemäß (3.4) darzustellen. Zu diesem Zweck wurde t-Butylbleiiodid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei -60°C in einer Zweischenkeldruckapparatur umgesetzt. Die sterische Hinderung der t-Butyl-Gruppen läßt einen Reaktionsverlauf nach einem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus vermuten, der durch die großen ionischen Anteile der Pb-I-Bindung (Kap.6) noch wahrscheinlicher wird, da unter dem Einfluß des ionisierenden Lösungsmittels NH_3 sehr leicht das Ionenpaar $\text{R}_3\text{Pb}^+ \dots \text{I}^-$ gebildet wird. Betrachtet man das kovalente Radienverhältnis $r_{\text{Sn}}/r_{\text{Pb}} = 0,91$, so muß man eine Abnahme der sterischen Hinderung der t-Butyl-Gruppen am Bleiatom im Gegensatz zum Zinnatom erwarten. Während beim Zinn ausschließlich das primäre Amin IV gebildet wird, konnte durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf -30°C neben dem primären auch das sekundäre Bis[tri-t-butylplumbyl]-amin VIII nachgewiesen werden.



Bildung sekundärer und tertiärer Organoplumbylamine

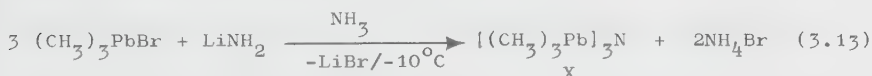
Werden die t-Butyl-Gruppen durch i-Propyl- oder Neopentyl-Gruppen substituiert, so werden bei der Ammonolyse mit KNH_2 ausschließlich die sekundären Organoplumbylamine IX gemäß (3.12) erhalten.



$\text{R} = \text{i-C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

Zur Darstellung eines tertiären Organoplumbylamins $(\text{R}_3\text{Pb})_3\text{N}$ mußte folglich die sterische Hinderung der Alkylsubstituenten am Blei noch weiter reduziert werden. Hierfür sollte sich die Methylgruppe als geeignet erweisen:



Wie bereits erwähnt wurde die Nucleophilie des angreifenden Agens vom Kalium- über das Natrium- zum Lithiumamid hin gesenkt, wobei gleichzeitig unter diesen schonenderen Bedingungen die Reaktionstemperatur auf -10°C erhöht wurde, da hierbei ausschließlich die Pb-Br-Bindung und nicht die Pb-C-Bindung selektiv gespalten wird. Alle oben aufgeführten Organobleiamine konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellt werden.

Während das primäre Amin III eine hellgelbe , niedrig viskose Flüssigkeit ist, sind die beschriebenen sekundären Amine IX hochviskose, gelbe Flüssigkeiten. Vermutlich wird durch thermische oder photochemische Zersetzungsprodukte die Viskosität dieser Amine erhöht. Das tertiäre Amin X ist dagegen ein hellgelber Feststoff. Alle dargestellten Organoplumbylamine sind extrem empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Kohlendioxid-Einwirkung. Daher erfolgten alle Arbeiten im Rahmen der Darstellung und der spektroskopischen Präparation unter einer trockenen Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre. Als weitere große Schwierigkeit bei der Präparation der Organoplumbylamine ist die thermische Unbeständigkeit zu nennen. Das Aufarbeiten der Ammonolyse-Reaktionsprodukte und die anschließende Reinigung durch Umkristallisieren erfolgte ausschließlich bei tiefen Temperaturen (-30° bis -40°C) unter Schutzgas-Atmosphäre. Eine eigens hierfür konstruierte Glasapparatur zum Umkristallisieren unter Schutzgas-Bedingungen ist im Anhang (10.2) abgebildet. Die Lagerung der Organoplumbylamine erfolgte in einem auf -15° bis -20°C gekühlten Exsikkator, der in einer Trockenbox unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt wurde. Unter diesen Bedingungen konnten die genannten Verbindungen über Wochen unzersetzt gelagert werden. Zusätzlich wurden die Proben mit Alufolie vor photochemischer Zersetzung durch Sonnenlicht geschützt.

Hydrolyse-Eigenschaften

Die Hydrolyse-Reaktionen verlaufen unter Ammoniak-Abspaltung zu den entsprechenden Trialkylplumbylhydroxiden bzw. den Hexa-

alkylplumboxanen. Wird durch Öffnen der IR-Küvette hydrolysiert, entsteht anfänglich ein Hexaalkyldiplumboxan XI, das unter weiterer Wasseraufnahme zum entsprechenden Hydroxid XII reagiert.



Entsprechend werden die sekundären und tertiären Organoplumbylamine hydrolysiert. Das Plumboxan XI steht mit dem Hydroxid XII im Gleichgewicht:



Mit CO_2 in Anwesenheit von Wasserspuren werden aus den primären, sekundären und tertiären Organoplumbylaminen die entsprechenden Bis[trialkylplumbyl]-carbonate entsprechend (3.16) gebildet.



4. Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse

4.1. Interpretation der Schwingungsspektren des primären Organoplumbylamins, Tri-t-butylplumbylamin ($(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$)

4.1.1. Der $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenz- und $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingungsbereich

Für die NH_2 -Gruppe des primären Organoplumbylamins sind zwei $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungen zu erwarten. In der Abb. 4.1 ist das IR-Spektrum von Tri-t-butylplumbylamin im Bereich von 4000-2000 cm^{-1} dargestellt.

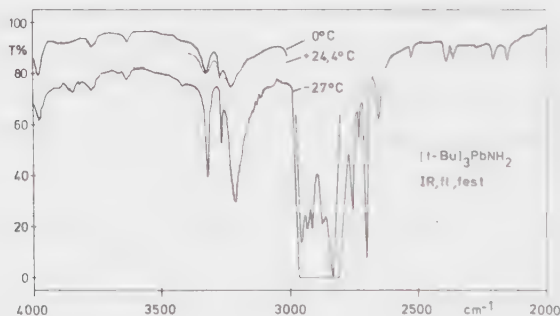


Abb. 4.1: IR-Spektrum von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ zwischen 4000 und 2000 cm^{-1}

Die $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingung wird bei 3321 cm^{-1} beobachtet. Die symmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ zeigt unter dem Einfluß der Wasserstoffbrücken-Bindung eine Aufspaltung in eine scharfe Bande bei 3269 cm^{-1} und eine breite Bande bei 3214 cm^{-1} .

Es fällt auf, daß die $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungen im festen Zustand, d.h. bei Temperaturerniedrigung auf -27°C , sehr stark an Intensität gewinnen. Während $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ bei Änderung der Temperatur lagekonstant bleibt, werden sowohl $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)_{\text{frei}}$, als auch $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)_{\text{ass.}}$ bei Abkühlung auf -27°C langwellig verschoben. In der Abb. 4.2 sind die von Wasserstoffbrücken-Bindungen ungestörten $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungen zu erkennen. Die $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingung der Monomeren-Spezies absorbiert bei 3331 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ bei 3280 cm^{-1} .

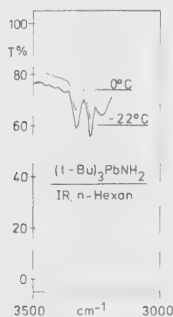


Abb. 4.2: Temperaturabhängigkeit der $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungen in n-Hexan

Die $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungen der Monomeren-Spezies zeigen erwartungsgemäß keine Frequenzverschiebung bei der Temperaturerniedrigung auf -22°C . Interessanterweise wird bei 3227 cm^{-1} in n-Hexan eine Schulter beobachtet, die auch bei Variation der Lösungsmittel-Konzentration erhalten bleibt. Es muß daher ausgeschlossen werden, daß diese Schulter von Rest-Assoziaten bei unvollständiger Verdünnung herrührt. In der weiteren Diskussion wird vielmehr gezeigt werden, daß diese Schulter durch Fermi-

resonanz zwischen den gleichrassigen Schwingungen, $\nu_s(\text{NH}_2)$ und dem 1. Oberton $2\delta_s(\text{NH}_2)$, hervorgerufen wird.

Ein Vergleich der für das primäre Organoplumbylamin beobachteten $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungen mit den bereits bekannten IR-Daten der homologen Organometallamine der IV. Hauptgruppe⁴⁵⁾ ist in der Abb. 4.3 an Hand der IR-Spektren unter gleichen Aufnahmebedingungen dargestellt.

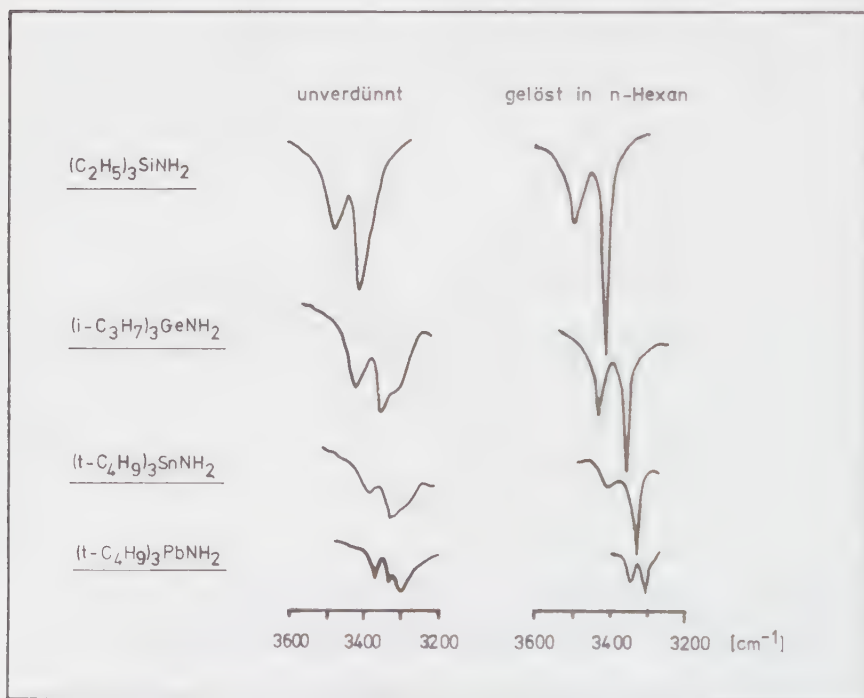


Abb. 4.3: $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungen primärer Organometallamine in den IR-Spektren zwischen 3600 und 3200 cm^{-1}

Die Frequenzlagen zur Abb. 4.3 sind in der Tabelle 4.1 aufge-

führt. Ein Vergleich der Bandenkonturen der unverdünnten Organometallamine der IV. Hauptgruppe zeigt die stetige Intensitätszunahme der durch Wasserstoff-Brückenbindung bewirkten Assoziat-Bande $\nu_{s,ass.}(NH_2)$. Während das primäre Silylamin auf Grund der geringen Nucleophilie des Amin-Stickstoff keine langwellig verschobene Assoziat-Bande zeigt, nimmt die Ausbildung von H-Brückenbindungen vom Germyl- zum Plumbylamin hin deutlich zu. Die damit verbundene Tendenz zur Zunahme der Nucleophilie des Stickstoff-Atoms innerhalb dieser Reihe der primären Organometallamine läßt sich ebenfalls im System Organometallamin/ $CDCl_3$ beobachten (Kap. 5.4) und zeigt seine Auswirkung auf die zunehmende Hydrolyse-Empfindlichkeit der Amine. In den Spektren der in n-Hexan gelösten Amine fehlen erwartungsgemäß die Assoziatschultern. Deutlich läßt sich die langwellige Frequenzverschiebung der $\nu(NH_2)$ -Valenzschwingungen in n-Hexan gelöst mit Substitution des Metallatoms vom Si zum Pb erkennen. $\nu(NH_2)$ liegt dadurch mit 3280 cm^{-1} so langwellig, daß sie in Fermiresonanz mit der 1. Oberschwingung der $\delta(NH_2)$ tritt. Als Folge der Fermiresonanz wird $2\delta(NH_2)$ kurzweilig unter Intensitätsverminderung verschoben, gleichzeitig erhält die Oberschwingung eine größere Intensität, so daß sie als Schulter bei 3227 cm^{-1} beobachtet werden kann. Die Fermiresonanz ist die Folge eines anharmonischen Potentials und tritt dann auf, wenn Grundschwingung und 1. Oberschwingung nahezu die gleiche Energie haben und symmetrisch sind. Als Folge tritt nach "Intensitätsanpassung" beider Schwingungsniveaus eine Frequenzabstoßung auf, bei der das Niveau mit größerer Energie kurzweilig, das energieärmere dagegen langwellig verschoben wird⁴⁸⁾.

Verbindung	ν_{as}	ν_s	$\Delta\nu_{s,as}$	ν_{as}	ν_s	$\Delta\nu_{s,as}$	$\bar{\nu}$
	flüssig			in n-Hexan			
$(C_2H_5)_3SiNH_2$	3465	3401	64	3485	3401	84	3443
$(C_3H_7)_3GeNH_2$	3409	3349	60	3426	3350	76	3388
$(t-C_4H_9)_3SnNH_2$	3380	3326	54	3403	3328	75	3365
$(t-C_4H_9)_3PbNH_2$	3321	3269 3215*	52 106	3331	3280	51	3306

*) $\nu_{s,ass.}(NH_2)$

Tabelle 4.1: Übersicht der Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] im $\nu(NH_2)$ -Valenzschwingungsbereich primärer Organometallamine der IV. Hauptgruppe

In der Tabelle 4.1 wurde mit $\bar{\nu}$ zusätzlich das arithmetische Mittel aus der $\nu_{as}(NH_2)$ - und der $\nu_s(NH_2)$ -Valenzschwingung der in n-Hexan gelösten Spezies dargestellt. Diese mittlere Frequenz $\bar{\nu}$ wird durch Substitution der an die NH_2 -Gruppe gebundenen Metallatome zum Blei hin langwellig verschoben. Über die Differenz $\Delta\nu$ zwischen der $\nu_{as}(NH_2)$ und der $\nu_s(NH_2)$ -Valenzschwingung, der von H-Brückenbindungen ungestörten Absorptionsbanden in n-Hexan, lassen sich wichtige Daten über die Struktur des Metallstickstoff-Wasserstoff-Gerüsts abschätzen. Für die $\Delta\nu_{s,as}$ -Werte wird ebenso, wie schon für die $\bar{\nu}$ -Werte beschrieben, ein stetiger Abfall zum Bleiamin hin beobachtet. Dabei verdient der geringe Wert für das primäre Bleiamin von 51 cm^{-1} besondere Beachtung.

Götze⁴⁵⁾ hat die folgende Korrelation zwischen $\angle v_{sas}$ und dem H-N-H-Winkel aufgestellt:

$$\varphi(NH_2) = 0,241 \Delta v_{sas} + 91,5 \text{ [grd]} \quad (4.1)$$

Nach der Gleichung (4.1) berechnet sich für das Tri-*t*-butylplumbylamin ein Winkel von 104° , der damit ebenso groß wie im Lithiumamid ist⁴⁹⁾. Zwar bestehen noch merkliche kovalente Anteile zwischen dem Lithiumkation und dem Amidion, aber die ionischen Bindungsanteile überwiegen deutlich. Daher erscheint es recht zweifelhaft, ähnliche Bindungsverhältnisse auf das $(t-C_4H_9)_3PbNH_2$ zu übertragen. Zwar werden aus den $CDCl_3$ -Versuchen des Kap. 5.4 für den starken Anstieg der Basizität des primären Organoplumbylamins im Vergleich zu den homologen primären Aminen der IV. Hauptgruppe eindeutig ionische Anteile der Pb-N-Bindung berücksichtigt werden müssen, aber die Ergebnisse aus der NMR-Spektroskopie (Kapitel 6.2) zeigen, daß vom $(t-C_4H_9)_3PbI$ zum $(t-C_4H_9)_3PbNH_2$ die kovalenten Bindungsanteile der Pb-X-Bindung zunehmen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß das $(t-C_4H_9)_3PbI$ keineswegs ionisch aufgebaut ist, wie das UV-Spektrum der Verbindung in Kap. 3.1.2 zeigt. Interessant ist auch das Lösungsverhalten des primären Organoplumbylamins, das sich wie die übrigen kovalent gebundenen Organometallamine gut mit unpolaren Lösungsmitteln ohne Phasentrennung mischt; schließlich sollten ionisch gebundene Partikel durch Ausbildung größerer Aggregationen über hohe Schmelzpunkte verfügen. Das Tri-*t*-butylplumbylamin ist aber eine Flüssigkeit, die bei $-2^\circ C$ erstarrt. Es ist zusätzlich noch anzumerken, daß das Lithium-

amid, wie Mason⁵⁰⁾ berichtet, zwei scharfe $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungen im KBr-Preßling zeigt; die Bandenform ist sehr symmetrisch, und Anzeichen auf Ausbildung von H-Brückenbindungen sind nicht zu erkennen. Wie man in Abb. 4.1 erkennen kann, werden im primären Organoplumbylamin im festen Zustand bei -27°C H-Brückenbindungen zum Aminstickstoff ausgebildet. Alle diese Hinweise lassen ähnlich starke ionische Anteile, wie man sie für das Lithiumamid beobachtet, für die Pb-N-Bindung zweifelhaft erscheinen. Daher muß die eingangs diskutierte Fermiresonanz, die zu einem falschen Wert für die Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{\text{s,as}}$ führt, zur Abschätzung des H-N-H-Winkels nach Gleichung 4.1 mitberücksichtigt werden.

Der Abstand zwischen der $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ und der breiten Assoziatbande beträgt 106 cm^{-1} , die scharfe und symmetrische Bande der $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ zeigt ebenso wie im festen Zustand auch in der n-Hexan-Lösung denselben Abstand $\Delta\nu = 52\text{ cm}^{-1}$. Betrachtet man nun die Tabelle 4.1, so wird offenkundig, daß die primären Organometallamine von Si über Ge zum Sn beim Übergang von der reinen Verbindung zu den n-Hexan-Lösungen eine deutliche Zunahme der Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{\text{s,as}}$ zeigen. Zur Klärung des abnormen Verhaltens des primären Bleiamins kann eine Beziehung von Bellamy und Williams⁵¹⁾ beitragen. Die Autoren fanden durch systematische Untersuchungen an 62 verschiedenen primären Aminen die folgende lineare Beziehung zwischen der antisymmetrischen und der symmetrischen $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingung:

$$\nu_{\text{s}} = 345,5 + 0,876 \nu_{\text{as}} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (4.2)$$

Die Standardabweichung für die Geradengleichung wird mit 4,8 cm^{-1} angegeben. Bei völliger Äquivalenz beider N-H-Bindungen sollte die Beziehung 4.2 erfüllt sein. In der Tabelle 4.2 sind die Frequenzdaten für die hier besprochenen Aminsyste me und zusätzlich die von Methylamin und Anilin zusammengestellt worden.

Verbindung	$\nu(\text{NH}_2)$ rein, fl.				$\nu(\text{NH}_2)$ in n-Hexan			
	ν_{as}	ν_{s}	$\nu_{\text{s}}^{\text{o})}$	$\Delta\nu_{\text{s,s}}^*$	ν_{as}	ν_{s}	$\nu_{\text{s}}^{\text{o})}$	$\Delta\nu_{\text{s,s}}^*$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	3440	3360	3359	1	3486	3400	3399	1
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$	3465	3401	3380	21	3485	3401	3398	2
$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{GeNH}_2$	3409	3349	3331	18	3426	3350	3346	4
$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnNH}_2$	3380	3326	3306	20	3403	3328	3326	2
$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$	3321	3269	3255	14	3331	3280	3263	17
CH_3NH_2	3425 [§]	3360 [§]	3346 [§]	14 [§]	3398 ^{&}	3344 ^{&}	3322 ^{&}	22 ^{&}

Tabelle 4.2: Übersicht der beobachteten und berechneten $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungen primärer Amine [cm^{-1}]

§) in reiner Form wurde CH_3NH_2 gasförmig vermessen

&) CCl_4 -Lösung

o) nach Bellamy⁵¹⁾ berechnete $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingung

Anilin ist in die Tabelle 4.2 mit aufgenommen worden, da hier der Stickstoff durch die Wechselwirkung mit dem π -System des aromatischen Rings (siehe Kap. 5.1) nicht für eine merkliche H-Brückenbindung zur Verfügung steht. Die Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{\text{s,s}}^*$ zwischen der beobachteten und der berechneten $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ beträgt sowohl im Spektrum der reinen, als auch der in n-Hexan gelösten

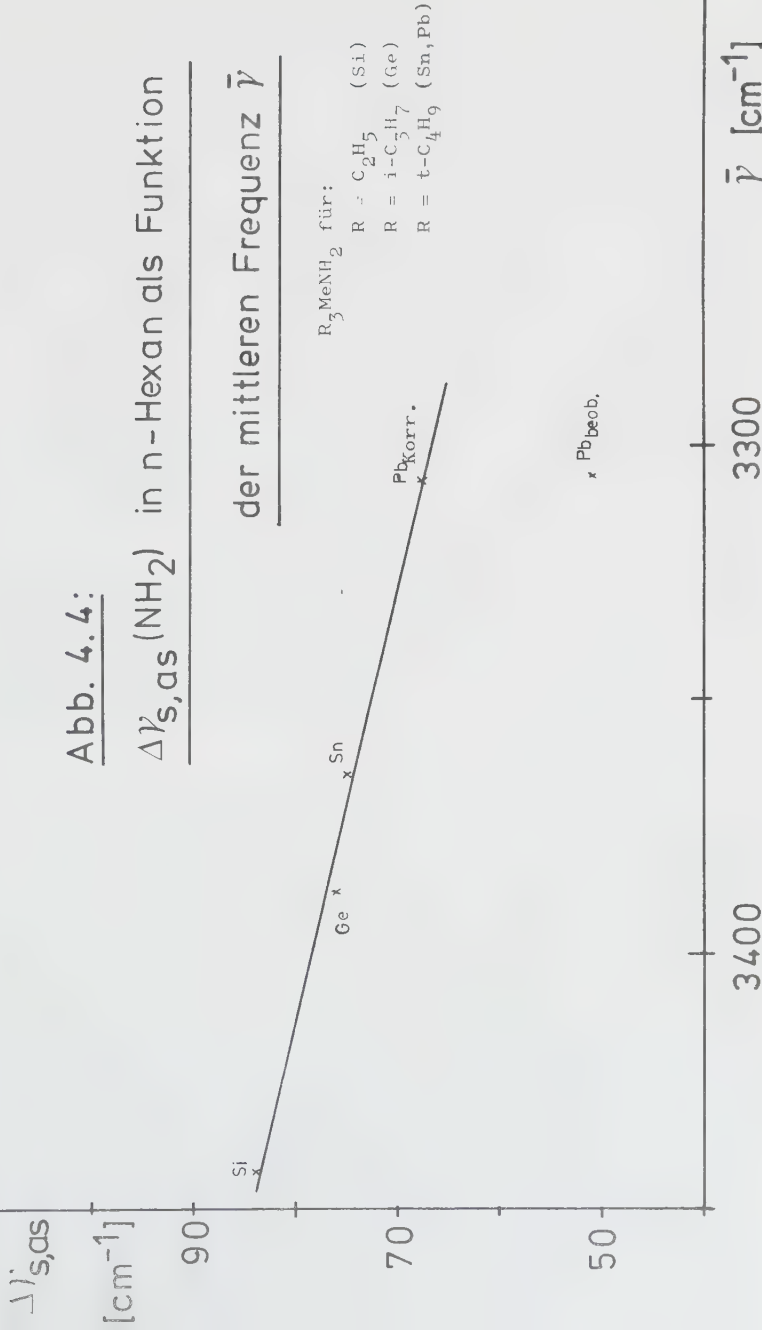
Verbindung 1 cm^{-1} . Hier liegen daher völlig äquivalente N-H-Bindungen vor. Die primären Organometallamine von Si, Ge und Sn zeigen die erwarteten Ergebnisse. In reiner Form herrscht offenbar starke intermolekulare Wechselwirkung, die die Äquivalenz der N-H-Bindungen stört und daher große Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten $\nu_s(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungen bedingt. In den Lösungen dieser Verbindungen in n-Hexan fallen die durch H-Brücken verursachten Wechselwirkungen weg und die N-H-Bindungen werden wieder äquivalent. Das primäre Organoplumbylamin und das Methylamin weichen von diesem erwarteten Verlauf ab, da hier möglicherweise andere Phänomene, wie die Fermiresonanz mit der $2\delta_s(\text{NH}_2)$, zusätzlich zu den H-Brücken-Bindungen auftreten. In der Abb. 4.4 ist die Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{s,as}(\text{NH}_2)$ in n-Hexan gegen die mittlere Frequenz $\bar{\nu}$ aufgetragen worden. Es wird deutlich, daß für die primären Amine von Si, Ge und Sn eine lineare Beziehung zwischen der Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{s,as}$ und der mittleren Frequenz $\bar{\nu}$ besteht, in die die für das primäre Bleiamin nach Bellamy⁵¹⁾ berechnete Frequenzdifferenz von 68 cm^{-1} sehr gut hineinpaßt. Die aus der beobachteten $\nu_s(\text{NH}_2)$ erhaltene Frequenzdifferenz von 51 cm^{-1} erfüllt diese Beziehung nicht, da die $\nu_s(\text{NH}_2)$ durch die Fermiresonanz mit der $2\delta_s(\text{NH}_2)$ gestört ist.

Die Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{s,as}$ ist ein Maß für die unterschiedliche Hybridisierung des Aminstickstoffs, da dadurch der H-N-H-Winkel verändert wird. So sollte sich die Struktur des Organoplumbylamins zwischen einem spitzwinkelig konfiguriertem und einem planar konfiguriertem PbNH_2 -Gerüst als anderem Extremum

Abb. 4.4:

$\Delta\nu_{s,as}(\text{NH}_2)$ in n-Hexan als Funktion

der mittleren Frequenz $\bar{\nu}$



durch die Kenntnis der Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{s,as}$ begrenzen lassen. Götze⁴⁵⁾ hat nun die Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{frei,ass.}(CD)$, ermittelt aus der Wechselwirkung zwischen den Organometallaminen und dem elektrophilen Donormolekül $CDCl_3$ (Kap. 5), mit der Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{s,as}$ korreliert. In der Verschiebung $\Delta\nu$ (CD) wird die relative Basizität des untersuchten Amins zum Elektrophil $CDCl_3$ auf Grund der Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Amin-Stickstoff zum Deuterium der aciden Verbindung sichtbar. Die Korrelation ist dadurch von Interesse, weil die Hybridisierung der Außenelektronen des Amin-Stickstoffs neben dem H-N-H-Winkel des $MeNH_2$ -Gerüsts einen maßgeblichen Einfluß auf die Ladung, d.h. die Basizität am Stickstoff haben wird. In der Abb. 4.5 ist ein linearer Zusammenhang zwischen der relativen Basenstärke und der Hybridisierung am Stickstoff-Atom deutlich erkennbar. Aber auch in dieser Darstellung fällt auf, daß die beobachtete Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{s,as}$ des Bleiamins herausfällt, während der nach Bellamy⁵¹⁾ berechnete Wert gut diese Beziehung erfüllt.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß die schwingungsspektroskopischen Daten für $\nu_{as}(NH_2)$ und $\nu_s(NH_2)$ und der daraus nach Gleichung 4.1 berechnete Bindungswinkel H-N-H vom Tri-*t*-butylplumbylamin zu Fehlinterpretationen führen könnte (Strukturdaten sind bisher nicht bekannt!). Aus der Beziehung von Bellamy und Williams⁵¹⁾, Gleichung 4.2, errechnet sich im Vergleich zum beobachteten Wert von 51 cm^{-1} für $\Delta\nu_{s,as}$ 68 cm^{-1} . Aus diesem Wert, der gut in die homologe Reihe der primären Organometallamine der IV.Hauptgruppe paßt, ergibt sich nach

Abb. 4.5:

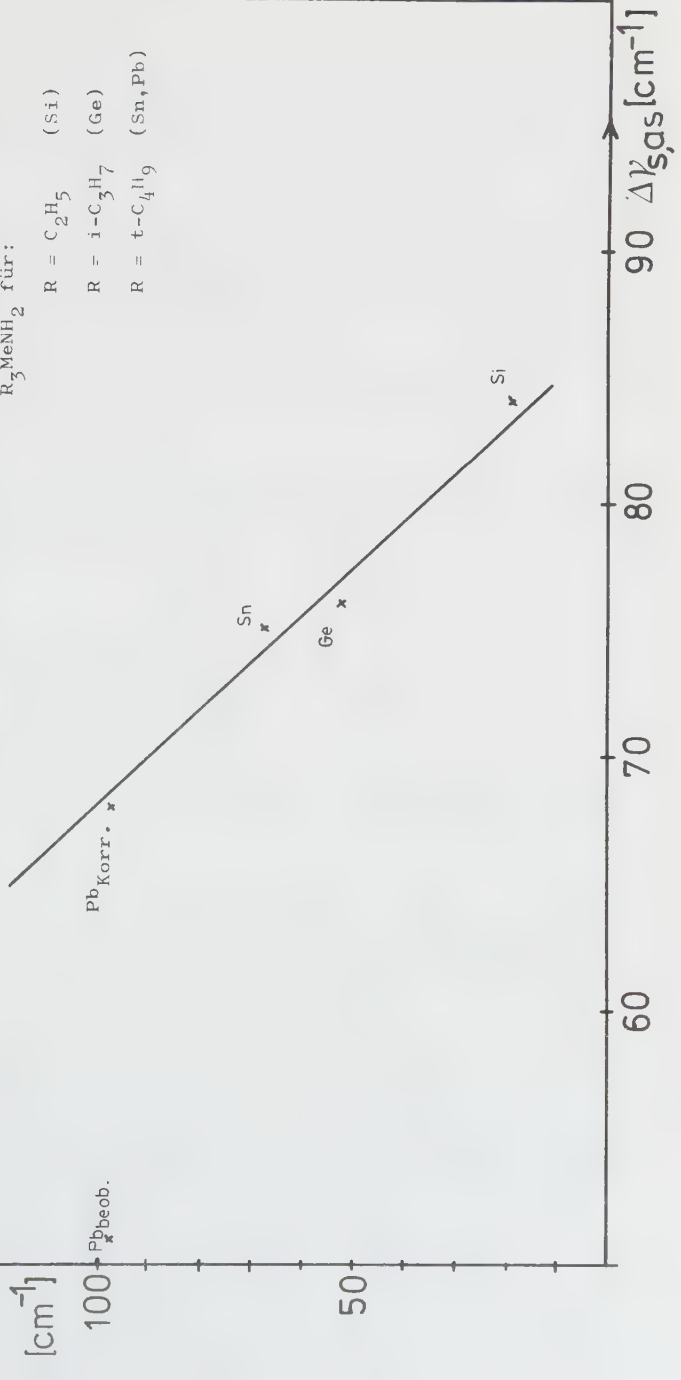
$\Delta\nu(\text{C-D})$ als Funktion von $\Delta\nu_{\text{Sas}}(\text{NH}_2)$

$R_3\text{MeNH}_2$ für:

$R = \text{C}_2\text{H}_5$ (Si)

$R = i\text{-C}_3\text{H}_7$ (Ge)

$R = t\text{-C}_4\text{H}_9$ (Sn, Pb)



Gleichung 4.1 ein H-N-H-Winkel von $107,9^\circ$, der größer als der entsprechende Winkel im Methylamin ist, jedoch erwartungsgemäß kleiner als in den primären Aminen $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{GeNH}_2$ und $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnNH}_2$.

Vom Tri-t-butylplumbylamin wurde das entsprechende N-deuterierte $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbND}_2$ in Kap. 7.1.4 dargestellt und vermessen. Die Abb. 4.6 zeigt das IR-Spektrum im Bereich von $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$.

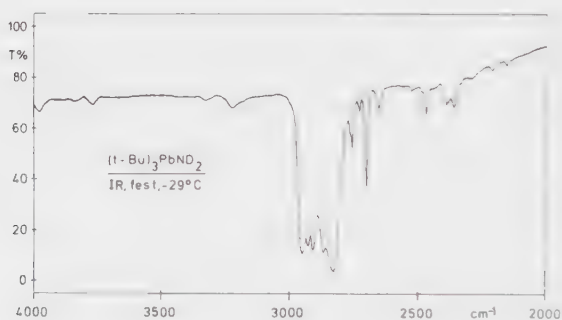


Abb. 4.6: IR-Spektrum von $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ im Bereich von $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ bei -29°C

Ebenso wie beim $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ ist die Ausbildung einer starken Assoziatbande als langwellige Schulter von der $\nu_s(\text{ND}_2)$ zu beobachten, die in den Spektren der übrigen primären Organometallamine der IV. Hauptgruppe nur als wesentlich intensitätschwächere Schulter ausgeprägt ist. In der Tabelle 4.3 sind die Frequenzlagen für die $\nu(\text{ND}_2)$ -Valenzschwingungen der primären Organometallamine der IV. Hauptgruppe vergleichend dargestellt.

Verbindung	$\nu(\text{ND}_2)$ rein, fl.			$\nu(\text{ND}_2)$ in n-Hexan		
	ν_{as}	ν_{s}	$\Delta\nu$	ν_{as}	ν_{s}	$\Delta\nu$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiND}_2$	2580	2491	89	2594	2493	101
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeND}_2$	2540	2453	87	2552	2457	95
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnND}_2$	2522	2434	88	2536	2440	96
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbND}_2$	2470	2385 2360 §)	85 110	2482	2390	92
Aufnahmetemp. - 190°C	2468	2365 2350 §)	103 113			

§) $\nu_{\text{s, ass.}}(\text{ND}_2)$

Tabelle 4.3 : $\nu(\text{ND}_2)$ -Valenzschwingungen primärer Organometallamine der IV. Hauptgruppe [cm^{-1}]

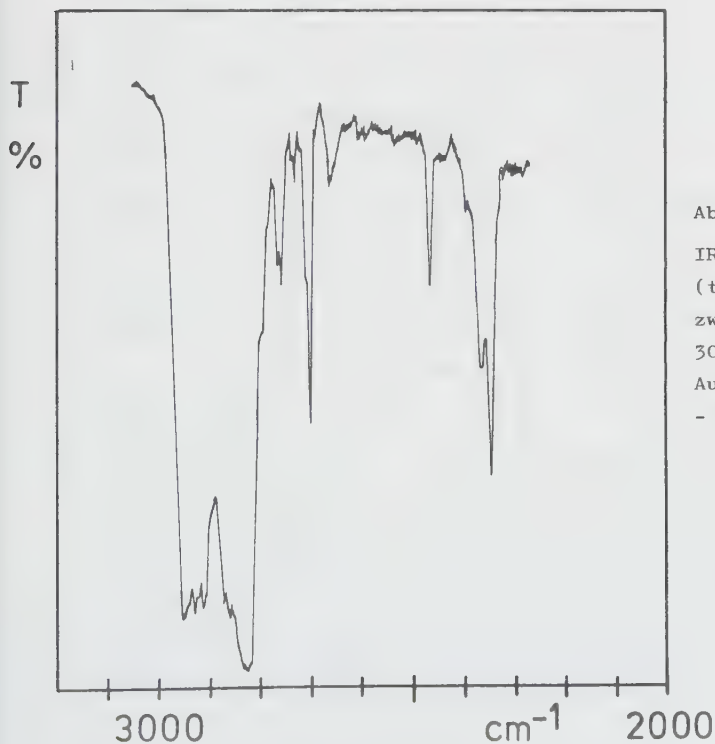
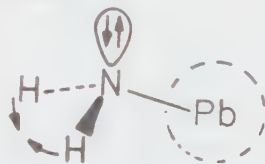


Abb. 4.7:

IR-Spektrum von
 $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbND}_2$
zwischen 2000 und
3000 cm^{-1}

Aufnahmetemperatur:
- 190°C

Aus den Messwerten der Tabelle 4.3 der in n-Hexan gelösten Organometallamine wird ersichtlich, daß sich das $(t-C_4H_9)_3PbND_2$ erwartungsgemäß in die Reihe der homologen primären Amine eingliedert. Die Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{s,as}$ zwischen $\nu_{as}(ND_2)$ und der $\nu_s(ND_2)$ zeigt für alle vier Aminspezies die gleiche Größenordnung. Während durch den Einfluß der (p-d) π -Wechselwirkung beim primären Silylamin $\Delta\nu$ 101 cm^{-1} beträgt, wird $\Delta\nu$ im primären Germyl- und Stannylamin um 6 bzw. 5 cm^{-1} auf 95 bzw. 96 cm^{-1} erniedrigt. Aus diesen Ergebnissen der N-Deuterierung wird die Struktur für die $MeNH_2$ -Gerüste bestätigt. Im $(C_2H_5)_3SiND_2$ sollte wie bereits Götze⁴⁵⁾ für die NH_2 -Verbindung fand, der H-N-H-Winkel 111.7° betragen, während beide primären Amine von Ge und Sn genau den Tetraederwinkel erfüllen. Im $(t-C_4H_9)_3PbNH_2$ war nach Korrektur der Fermiresonanz ein Winkel von 107.9° berechnet worden. Diese Korrektur wird nachträglich durch den $\Delta\nu$ -Wert von $(t-C_4H_9)_3PbND_2$, der mit 92 cm^{-1} um 4 cm^{-1} kleiner als in den entsprechenden Ge- und Sn-Aminen ist, bestätigt. Da $\delta(ND_2)$ bei 1120 cm^{-1} liegt, kann es im $(t-C_4H_9)_3PbND_2$ nicht zu einer Störung der $\nu_s(ND_2)$ durch Fermiresonanz mit $2(ND_2)$ kommen. Beim Betrachten der nebenstehenden Zeichnung wird deutlich, daß auf Grund des großen kovalenten Radius des Bleiatoms der H-N-H-Winkel im primären Organoplumbylamin kleiner als in den entsprechenden Aminen von Germanium und Zinn werden muß.



In der Abb. 4.7 ist das IR-Spektrum von $(t-C_4H_9)_3PbND_2$ im Bereich der $\nu(ND_2)$ -Valenzschwingungen abgebildet. Deutlich ist

hier, bei einer Aufnahmetemperatur von -190°C , im Vergleich zum Spektrum der Abb. 4.6 der starke Intensitätsanstieg der $\nu_{\text{S,ass.}}(\text{ND}_2)$ -Valenzschwingung zu erkennen. Gleichzeitig wird, wie schon an Hand der Abb. 4.1 für $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ diskutiert, sowohl die $\nu_{\text{S}}(\text{ND}_2)$, als auch die $\nu_{\text{S,ass.}}(\text{ND}_2)$ -Valenzschwingung langwellig verschoben und zwar von 2385 cm^{-1} bzw. 2360 cm^{-1} (Aufnahmetemperatur: -29°C) auf 2365 und 2350 cm^{-1} . Dagegen bleibt $\nu_{\text{as}}(\text{ND}_2)$, ähnlich $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ mit einer Frequenzverschiebung von 2470 auf 2468 cm^{-1} praktisch lagekonstant.

In den Abb. 4.8 a und b sind die IR-Spektren von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ und von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbND}_2$ im Bereich von $2000 - 1000\text{ cm}^{-1}$ abgebildet.

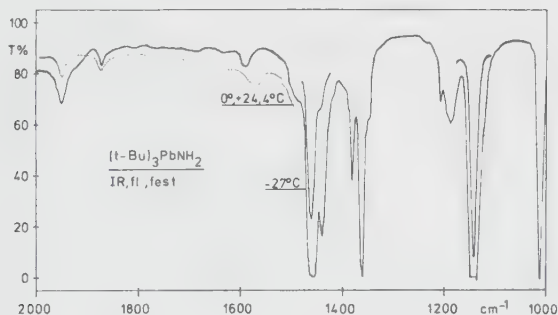


Abb. 4.8 a

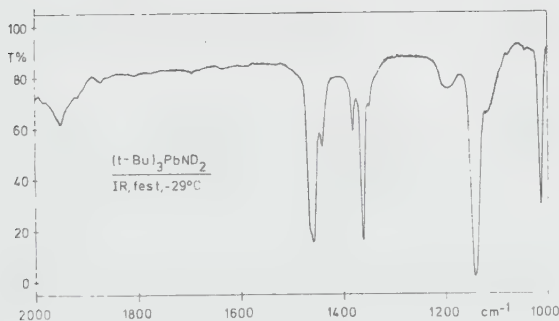


Abb. 4.8 b:

IR-Spektren von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ und $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbND}_2$ im Bereich von $2000 - 1000\text{ cm}^{-1}$

Ein Vergleich beider Spektren zeigt, daß im NH_2 -Amin eine temperaturabhängige Absorptionsbande bei 1590 cm^{-1} (-27°C) auftritt, die im flüssigem Zustand langwellig bis 1573 cm^{-1} verschoben ist. Bei N-Deuterierung zum $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbND}_2$ wird diese Bande um 470 cm^{-1} auf 1120 cm^{-1} langwellig verschoben, wo sie nun als Schulter einer C-C-Valenzschwingung zu beobachten ist. Diese Absorptionsbande muß der symmetrischen $\delta_s(\text{NH}_2)$ bzw. $\delta_s(\text{ND}_2)$ -Deformationsschwingung zugeordnet werden. In der Tabelle 4.4 sind die $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingungen der primären Organometallamine vergleichend gegenübergestellt worden.

Verbindung	$\delta(\text{NH}_2)$		$\delta(\text{ND}_2)$	
	rein	n-Hexan	rein	n-Hexan
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$	1556	1552	1160	1157
$(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeNH}_2$	1537	1534	1143	1141
$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnNH}_2$	1573	1570	1118	1117
$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$	1573	1570	1120	1119

Tabelle 4.4: Übersicht über die $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingungen der primären Organometallamine der IV. Hauptgruppe [cm^{-1}]

Alle Frequenzangaben dieser Tabelle sind Spektren, die bei ca. 35°C vermessen wurden, entnommen worden.

Da symmetrische Änderungen des H-N-H-Winkels relativ unabhängig von H-Brücken-Bindungen sind, beobachtet man auch

nur einen geringeren Lösungsmittel-Einfluß im Vergleich zu den ν (NH_2)-Valenzschwingungen. Interessant ist die kurzwellige Frequenzverschiebung dieser Bande auf 1590 cm^{-1} bei Abkühlung auf -27° C , d.h. im festen Zustand. Auf Grund der starken Assoziation, die intermolekular über beide N-H-Bindungen durch Brückenbindung erfolgt, wird die symmetrische Deformationsschwingung der NH_2 -Gruppe erschwert, so daß die Kraftkonstante $f(\delta(\text{NH}_2))$ ansteigt und daher die Deformationsschwingung kurzwellig verschoben wird⁴⁵⁾.

4.1.2 Der $\rho(\text{NH}_2)$ -, $\omega(\text{NH}_2)$ -, $\tau(\text{NH}_2)$ - und $\nu(\text{PbN})$ -Schwingungsbereich

In der Abbildung 4.9 ist das IR-Spektrum von Tri-t-butylplumbylamin im Bereich von 1000 bis 400 cm^{-1} dargestellt.

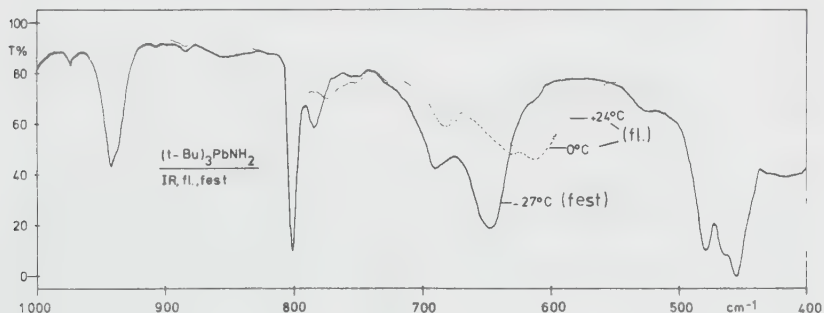


Abb. 4.9 : IR-Spektrum von $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$

Abbildung 4.10 zeigt das entsprechende IR-Spektrum des N-deutერიerten Tri-t-butylplumbylamin.

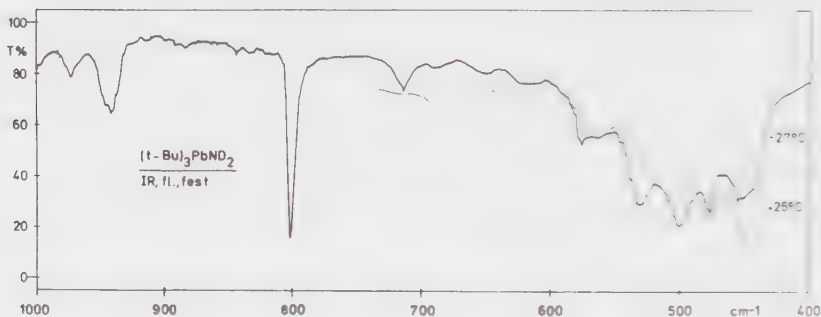


Abb. 4.10: IR-Spektrum von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbND}_2$

Die restlichen Schwingungen des PbNH_2 -Gerüsts werden in diesem Schwingungsbereich beobachtet.

Die $\nu(\text{PbN})$ -Valenzschwingung

Die Identifizierung der $\nu(\text{PbN})$ -Valenzschwingung aus den Spektren der Abb. 4.9 und 4.10 bereitet einige Schwierigkeiten, da diese Schwingung im Bereich der $\nu(\text{PbC}_3)$ -Valenzschwingungen liegt. Zur besseren Interpretation wurden daher in der Abb. 4.11 sowohl die IR-, als auch die Raman-Spektren von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbJ}$ und $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ in diesem Schwingungsbereich gegenübergestellt. Im primären Organoplumbylamin sind im IR-Spektrum drei Absorptionsbanden in der Abb. 4.11 zu erkennen.

Eine Bande starker Intensität liegt bei 479 cm^{-1} , die andere bei 454 cm^{-1} ist sehr breit und tritt mit noch größerer Intensität auf. Als dritte Bande ist die Schulter bei 464 cm^{-1} zwischen diesen beiden Schwingungsbanden zu nennen.

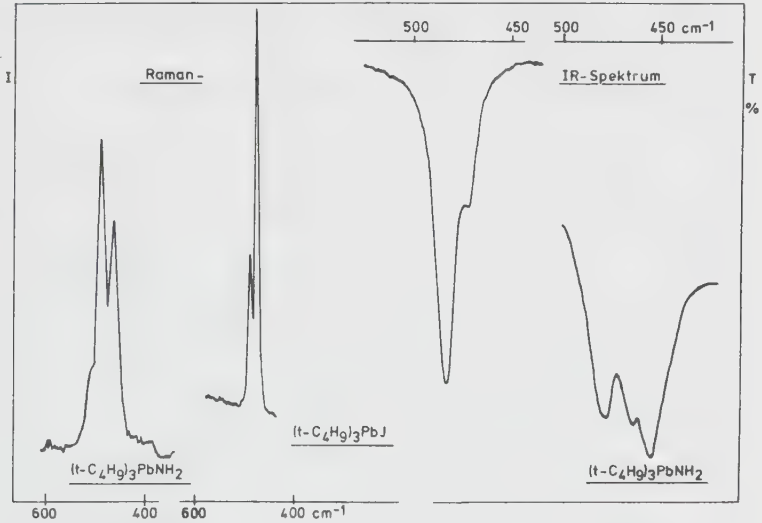


Abb. 4.11: IR- und Raman-Banden für $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbJ}$ und $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ im Bereich der $\nu(\text{PbC}_3)$ -Valenzschwingungen

In der Tabelle 4.5 sind die Frequenzen der Absorptionsbanden aus der Abb. 4.11 zusammengestellt worden.

Schwingung	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbJ}$		$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$		Schwingung
	IR	Raman	IR	Raman	
$\nu_{\text{as}}(\text{PbC}_3)$	483 m	488 w dp	479 s	490 sh dp	ν_1
$\nu_s(\text{PbC}_3)$	472 w sh	473 vs p	-	475 s p	ν_2
			464 m sh	-	ν_3
			454 vs	452 m p	ν_4

Tabelle 4.5: Frequenzen der $\nu(\text{PbC}_3)$ - und $\nu(\text{PbN})$ -Valenzschwingungen

Die $\nu(\text{PbC}_3)$ -Valenzschwingungen lassen sich, wie aus der Tabelle 4.5 hervorgeht, eindeutig zuordnen. $\nu_{\text{as}}(\text{PbC}_3)$ absorbiert im $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$ als Bande mittlerer Intensität bei 483 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{PbC}_3)$ wird dagegen nur als schwache Schulter im IR-Spektrum bei 472 cm^{-1} beobachtet. Im Raman-Spektrum kehren sich die Intensitätsverhältnisse erwartungsgemäß um, außerdem wird die Zuordnung durch die Polarisationsmessungen bestätigt. Im Tri-*t*-butylplumbylamin sind die Verhältnisse wesentlich komplizierter, wie aus der Tabelle 4.5 und der Abb. 4.11 hervorgeht. Hinzu kommt, daß Ramanpolarisationsmessungen, bis auf die Schulter bei 490 cm^{-1} , die eindeutig depolarisiert ist, im übrigen nur auf polarisierte Banden hindeuten. Ordnet man der Bande ν_1 bei 479 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{PbC}_3)$ zu, so sollte hierzu die depolarisierte Schulter bei 490 cm^{-1} im Raman-Spektrum gehören. Beträgt die Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ zwischen $\nu_{\text{as}}(\text{PbC}_3)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{PbC}_3)$ im $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$ im Raman 15 cm^{-1} , so findet man im Amin zwischen der Schulter bei 490 cm^{-1} und der starken Bande bei 475 cm^{-1} ein $\Delta\nu$ von 15 cm^{-1} . Daher kann dieser starken Bande ν_2 bei 475 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{PbC}_3)$ zugeordnet werden. Aus dem IR-Spektrum läßt sich ν_2 nicht bestimmen, da diese Schwingung wie im Tri-*t*-butylbleiiodid nur mit geringer Intensität auftreten wird. Sie sollte im IR-Spektrum entsprechend als Schulter bei ca. 468 cm^{-1} absorbieren. Die verbleibenden Banden ν_3 und ν_4 müssen dann $\nu(\text{PbN})$ -Valenzschwingungen sein, da beide hydrolyseempfindlich sind. Entsprechend der erwarteten Struktur für das primäre Organoplumbylamin, das den homologen primären Aminen von Ge und Sn entsprechend durch die Punktgruppe C_s dargestellt werden kann, wird aber nur eine $\nu(\text{PbN})$ -Valenzschwingung in der Rasse A'

erwartet. Eine Erklärung für die zwei hydrolyseempfindlichen Banden kann eine vergleichende Betrachtung mit dem homologen primären Organogermylamin bieten. So beobachtete Götze⁴⁵⁾ bei 644 cm^{-1} $\nu(\text{GeN})$ und mit zunehmender Abkühlung, d.h. durch Ausbildung von H-Brücken-verknüpften Assoziaten eine zusätzliche Bande bei 605 cm^{-1} . Da bereits im $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungsbereich für das primäre Organoplumbylamin eine starke Assoziatbande bei Spektrometertemperatur beobachtet wurde, muß die langwellige Bande mit starker Intensität bei 454 cm^{-1} einer $\nu(\text{PbN})$ -Valenzschwingung zugeordnet werden, die auf Grund von H-Brücken-Bindungen langwellig verschoben ist. Ähnlich wie im $\nu(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingungsbereich, wo $\nu_{\text{S,ass.}}(\text{NH}_2)$ nur als Schulter beobachtet wird, muß auch hier die Schulter bei 464 cm^{-1} der $\nu_{\text{S}}(\text{PbN})$ der Monomeren-Spezies zugeordnet werden. Durch Deuteriumsubstitution bleibt $\nu_{\text{QS}}(\text{PbC}_3)$ bei 479 cm^{-1} unverändert, während die $\nu(\text{PbN})$ auf eine unstrukturierte, breite Bande, deren Maximum bei 444 cm^{-1} liegt, verschoben werden. Die durch N-Deuterierung hervorgerufene Frequenzdifferenz beträgt bei den entsprechenden primären Aminen von Si, Ge und Sn 38, 37 und 35 cm^{-1} . Wird die Bande bei 444 cm^{-1} im $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbND}_2$, in der nicht zwischen der $\nu_{\text{S,frei}}(\text{PbN})$ und der $\nu_{\text{S,ass}}(\text{PbN})$ unterschieden werden kann, so beträgt die Frequenzdifferenz 20 cm^{-1} . Dadurch wird die erwartete Abhängigkeit der N-Deuterierung in der Reihe der primären Organometallamine der IV.Hauptgruppe von der Substitution des Metallatoms gut wiedergegeben.

Bei der Hydrolyse des $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ erscheint eine neue Bande bei 681 cm^{-1} , die der $\nu_{\text{QS}}(\text{Pb}_2\text{O})$ zugeordnet werden muß.

Im Spektrum der Abb. 4.9 ist diese Bande deutlich zu erkennen. Daneben, bei 648 cm^{-1} (-27°C) und 614 cm^{-1} ($+24^{\circ}\text{C}$) wird ν_{As} (Pb_2N) des sekundären Bis-tri-*t*-butylplumbylamins beobachtet, die ebenfalls sehr hydrolyseempfindlich ist. In 7.1.4 wird ausführlich dargestellt, daß durch die Wahl der Reaktionsbedingungen sowohl das primäre, als auch das sekundäre Organoplumbylamin stabilisiert werden kann. Wird die Ammonolyse-Reaktion bei -60°C durchgeführt, so wird ausschließlich das primäre Amin gebildet und die Bande bei 614 cm^{-1} ($+24^{\circ}\text{C}$) fehlt vollständig.

Die Betrachtung der Abb. 4.9 zeigt bei 784 cm^{-1} eine weitere hydrolyseempfindliche Bande mittlerer Intensität, die bei Temperaturerhöhung auf 0°C bzw. $+25^{\circ}\text{C}$ langwellig zu 774 cm^{-1} verschoben ist. In der Abb. 4.10 der N-deutერიerten Verbindung zeigt die Bande bei 576 cm^{-1} das gleiche Temperatur-Verhalten. Die große Frequenzverschiebung von 208 cm^{-1} durch die N-Deuterierung legt die Vermutung nahe, daß es sich bei dieser Bande um eine $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingung handeln muß. Aus dem Vergleich mit den primären Organometallaminen von Si, Ge und Sn ist zu schließen, daß es sich bei dieser Bande nur um die $\rho(\text{NH}_2)$ -Rocking-oder $\omega(\text{NH}_2)$ -Wagging-Schwingung handeln kann. Götze⁴⁵⁾ diskutiert ausführlich die in der Literatur recht widersprüchliche Behandlung der Zuordnungsfrage. Auf Grund der großen Masse der Metallatome in den Organometallaminen der IV.Hauptgruppe werden Kopplungen zwischen dem MeC_3 - und dem MeNH_2 -Gerüst verhindert und zusätzlich die Symmetrie soweit erniedrigt, daß eine Möglichkeit besteht, $\rho(\text{NH}_2)$

von der $\omega(\text{NH}_2)$ im Spektrum zu unterscheiden. Es ist jedoch zu beachten, daß bei symmetrischen Kreiselmolekülen, wie theoretische Überlegungen zeigen, beide Schwingungen entartet sein müssen, während sie in asymmetrischen Kreiselmolekülen getrennt voneinander zu beobachten sein sollten. So konnten erst durch Tieftemperatur-Messungen im IR die isolierten Banden von $\varphi(\text{NH}_2)$ und $\omega(\text{NH}_2)$ für die primären Organogermyl- und Organostannylamine beobachtet und zugeordnet werden, da infolge von Kristallgitter-Effekten die Entartung herabgesetzt wird. Im Fall des Tri-t-butylplumbylamins wird, bedingt durch die Masse der Bleiatome, ein nahezu sphärisches Kreiselmolekül berechnet. Dadurch wird verständlich, daß $\varphi(\text{NH}_2)$ und $\omega(\text{NH}_2)$ selbst bei tiefen Temperaturen entartet sein sollten und deshalb ebenso wie $\varphi(\text{ND}_2)$ und $\omega(\text{ND}_2)$ nicht isoliert beobachtet werden können.

Die Torsion der NH_2 -Gruppe um die Pb-N-Bindungsachse werden schwingungsspektroskopisch nicht beobachtet. Götze⁴⁵⁾ konnte die $\tau(\text{NH}_2)$ -Torsionsschwingung für die entsprechenden primären Organometallamine vom Germanium und Zinn den breiten Banden bei 473 cm^{-1} bzw. bei 463 cm^{-1} in n-Hexan zuordnen. Als Folge des größeren kovalenten Radius am Bleiatom wird die innere Rotation der NH_2 -Gruppe um die Pb-N-Bindung nicht so stark gehindert, so daß $\tau(\text{NH}_2)$ vermutlich um oder unter 200 cm^{-1} absorbieren wird. Diese These wird durch die beobachtete Bildung des sekundären Bis-tri-t-butylplumbyl-amins neben gleichzeitiger Bildung des primären Amins bei einer Ammonolysetemperatur von -40°C gestützt. Wie auch die größere Hydrolyse-Empfindlichkeit

des primären Organoplumbylamins im Vergleich zu den homologen Germyl- und Stannylaminen zeigt, können die t-Butyl-Gruppen am Bleiatom wesentlich weniger vor nucleophilen Angriffen schützen, als es durch den geringeren kovalenten Radius am Zinnatom möglich ist.

4.1.3. Zuordnungstabelle

In der Tabelle 4.6 sind die Frequenzwerte in cm^{-1} für die Schwingungen von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ zusammengestellt. Zur Kennzeichnung der relativen Intensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit. Die Depolarisationsgrade im Raman-Spektrum p = polarisiert und dp = depolarisiert. Auf Grund der sehr großen Schwierigkeiten bei der Aufnahme von Raman-Spektren (Kap.8.1.7) konnten nur wenige Depolarisationsgrade einzelner Banden bestimmt werden. In der Abb. 4.12 ist in Form eines Strich-Spektrums eine Übersicht aller Schwingungen von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$, sowie der N-deuterierten Verbindung $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbND}_2$ dargestellt.

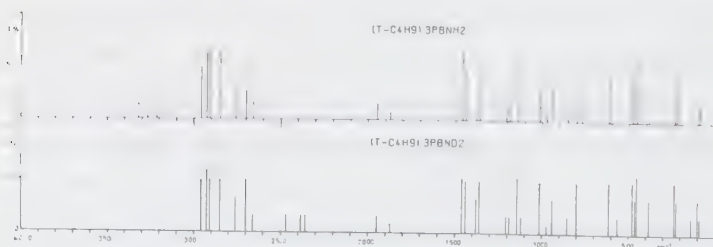


Abb. 4.12: Strichdiagramm der IR-Spektren von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ und $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbND}_2$

Tabelle 4.6: Frequenztabelle von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$

Schwingung	IR	Raman
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3321 w (Lsg:3331)	
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3269 w sh (Lsg:3280)	3281 vw,p
$\nu_{\text{s,ass.}}(\text{NH}_2)$	3215 m br	
	2960 s	
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2928 vs	2921 w
	2910 vs	
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2850 vs	2845 vs
	2760 m sh	
$2 \times \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2700 s	2720 w
	2660 w	
$\nu_{\text{as}}(\text{ND}_2)$	2470 w (Lsg:2482)	
$\nu_{\text{s}}(\text{ND}_2)$	2385 w sh (Lsg:2390)	
$\nu_{\text{s,ass.}}(\text{ND}_2)$	2360 w	
	1950 w	
	1873 vw	
$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	1573 vw (Lsg:1570)	
	1462 vs	1464 w
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1440 s sh	
	1380 m sh	1390 w
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1362 s	1365 vw
	1207 w sh	
$\nu(\text{C-C})$	1189 w	
	1143 vs	1153 vs
$\delta_{\text{s}}(\text{ND}_2)$	1120 w sh (Lsg:1119)	
	1014 s	
	974 vw	
$\omega(\text{CH}_3)$	942 m	
	855 w br	

Schwingung	IR	Raman
ν (CH_3)	801 s	800 m
$\nu + \omega$ (NH_2)	774 w sh (-27°C 784)	
ν_{as} (Pb_2O)	681 w s (-27°C 691)	
ν_{as} (Pb_2N)	614 s (-27°C 648)	
$\nu + \omega$ (ND_2)	565 w (-27°C 576)	
ν_{as} (PbC_3)	479 s	490 sh, dp
ν_s (PbC_3)		475 s, p
ν (PbN)	464 m sh	
$\nu_{\text{ass.}}$ (PbN)	454 vs	452 m, p
	383 m	390 w br
Gerüst-Def. (CCH_3)	237 s	
	226 m	215 vs, p
δ_{as} (CPbN)		139 w
δ_s (CPbN)		102 m
δ (PbC_2)		92 w sh

Aufnahmebedingungen:

IR-Spektrum: in Tieftemperatur-Küvette,

durch einen Kryostaten wurde die Aufnahmetemperatur
eingestellt; Lösungsmittel: n-Hexan

Raman-Spektrum: rein in rotierender Tieftemperatur-Küvette (4.7)

Polarisationsmessungen bei Zimmertemperatur in
einer Kapillare

4.2 Grundlagen zur Kraftkonstantenberechnung polyatomiger Moleküle 48,52-54)

Die Normalkoordinatenanalyse stellt ein Verfahren dar, die Normalschwingungen eines Moleküls für eine vorgegebene Struktur zu berechnen, um so die beobachteten Schwingungsfrequenzen diesen Normalschwingungen zuzuordnen. Die mathematische Grundlage ist als GF-Matrix-Methode nach Wilson⁵²⁾ bekannt geworden.

Im Modell des harmonischen Oszillators⁹⁰⁾ werden die Federkräfte, die den atomaren Verrückungen aus der stabilen Gleichgewichtslage eines Moleküls entgegenwirken, als Kraftkonstanten definiert. Da die Gleichgewichtslage gerade dem Minimum der Potentiellen Energie V entspricht, sind die Kraftkonstanten f_{ij} als 2. Ableitungen dieser Potentialenergie V nach den Ortskoordinaten q_i der Atome im Minimum anzusehen.

$$f_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \quad (4.3)$$

Zur Berechnung der Kraftkonstanten werden die Regeln der linearen Algebra benutzt, um durch lineare Transformationen aus den Startkoordinaten (z.B. kartesischen Koordinaten) über sogenannte "innere Koordinaten", in denen die atomaren Verrückungen aus der Gleichgewichtslage durch Änderungen der Bindungslängen und Valenzwinkeln beschrieben werden, die Normalkoordinaten zu berechnen. Durch eine lineare Transformation werden die kartesischen Koordinaten X mit Hilfe der B -Matrix in die inneren Koordinaten R überführt.

$$R = BX \quad (4.4)$$

Die Potentialenergie des Moleküls erhält dadurch die Form:

$$2V = \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_0 R_i R_j = R' F R \quad (4.5)$$

Dabei stellt die F-Matrix die Matrix der Kraftkonstanten in inneren Koordinaten dar. Gerade die inneren Koordinaten sind für den Chemiker von Bedeutung, da sie Vergleiche mit anderen Molekülen und eine Abschätzung der Bindungsordnung innerhalb des beobachteten Moleküls ermöglichen¹⁰¹⁾. Die Valenzkraftkonstanten dienen der Charakterisierung der chemischen Bindung und erlauben Vergleiche in einer homologen Reihe von Molekülen. Die Winkelerhaltenden Kräfte finden in den Deformationskraftkonstanten ihre Berücksichtigung. Die Kräfte zwischen chemisch nicht gebundenen Atomen werden im Molekül nicht berücksichtigt, die Wechselwirkungs- oder Kopplungskraftkonstanten sind daher als Korrekturgrößen physikalisch zu deuten⁵⁴⁾. Daraus wird deutlich, daß eine Übertragung von Wechselwirkungskraftkonstanten auf Moleküle einer homologen Reihe äußerst problematisch ist.

Zur Schwingungsenergie des Moleküls muß neben der potentiellen auch die kinetische Energie T der schwingenden Massen m_i berücksichtigt werden.

$$T = 1/2 \sum_i m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \quad (4.6)$$

Auch die kinetische Energie wird in das System der inneren Koordinaten R transformiert und kann entsprechend den Regeln von Wilson aus den Atommassen, Abständen und Valenzwinkeln als sogenannte G-Matrix bestimmt werden.

$$T = 1/2 \sum_i \sum_j G^{-1} \dot{R}_i \dot{R}_j = 1/2 \dot{R}' G^{-1} \dot{R} \quad (4.7)$$

Durch Kombination der kinetischen und der potentiellen Energie in die Lagrangesche Bewegungsgleichung wird ein System von n homologen linearen Differentialgleichungen 2.Ordnung für n Schwingungsfreiheitsgrade erhalten.

$$FR + G^{-1} \ddot{R} = 0 \quad (4.8)$$

Eine mögliche Lösung für die Differentialgleichung (4.8) liefert der Ansatz (4.9):

$$q_i = l_i \cos(\sqrt{\lambda_i} t + \varphi_i) \quad (4.9)$$

Dabei sind l_i die Matrixelemente der Amplituden der Eigenvektoren des Systems, φ_i die Phasenverschiebungen. Aus den Eigenwerten λ_i lassen sich die entsprechenden Eigenschwingungen ν_i berechnen. Wird Gleichung (4.9) in (4.8) eingesetzt, so wird ein homogenes lineares Gleichungssystem erhalten.

$$(F - \lambda G^{-1}) L = 0 \quad (4.10)$$

Zur Auflösung von (4.10) nach den Eigenwerten muß die Säkulargleichung oder Säkulardeterminante (E = Einheitsmatrix)

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad (4.11)$$

gelöst werden. Für polyatomige Moleküle wird die Säkulargleichung iterativ über die Jacobi-Diagonalisierung gelöst, dabei muß berücksichtigt werden, daß GF keine symmetrische Matrix ist. Die Nebendiagonalglieder werden sukzessive Null gesetzt,

so daß die Eigenwerte aus der Hauptdiagonalen zu entnehmen sind. Über die Beziehung (4.12) lassen sich aus den Eigenwerten die harmonischen Frequenzen berechnen:

$$\nu_i^2 = \frac{\lambda_i}{4\pi^2 c^2} \quad c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad (4.12)$$

Durch die Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften eines Moleküls läßt sich die Normalkoordinaten-Analyse erheblich erleichtern. Die Normalschwingungen verteilen sich auf die verschiedenen Schwingungsrassen, die die Punktgruppe des Moleküls bilden. Über die U-Matrix werden aus den inneren Koordinaten R die Symmetriekoordinaten S erzeugt:

$$S = U R \quad (4.13)$$

Durch die Koordinatentransformation (4.13) wird die Säkulargleichung in Unterdeterminanten entsprechend der Anzahl der Symmetrierassen faktorisiert, die dann nacheinander diagonalisiert werden. Bei Molekülen mit höherer Symmetrie, z.B. einer Dreh- oder Drehspiegelachse, können außerdem mehrere Eigenwerte entartet sein, so daß zur Auswertung der Säkulargleichung nur ein Satz der Symmetriekoordinaten pro entarteter Rasse berücksichtigt zu werden braucht¹⁰²⁾.

Lösungsmannigfaltigkeit bei der Berechnung der Kraftkonstanten aus Schwingungsfrequenzen von polyatomigen Molekülen.

Zur Berechnung der Normalschwingungen eines Moleküls aus den Eigenwerten λ_i der Säkulargleichung (4.11) ist die Kenntnis

der F-Matrix eine notwendige Voraussetzung. Andererseits können aber die Kraftkonstanten wiederum nur aus Normalschwingungen berechnet werden, da quantenchemische "ab initio"-Rechnungen ¹⁰³⁾ an polyatomigen Molekülen nur schwer durchführbar sind. Dadurch stellt sich das Problem, aus n Schwingungsfrequenzen $n(n+1)/2$ Kraftkonstanten zu bestimmen. Zur Einschränkung der $n!$ Lösungen der Säkulargleichung wurden Potentialmodelle eingeführt, so daß die so berechneten Kraftkonstanten die tatsächlichen Bindungsverhältnisse im untersuchten Molekül möglichst exakt wiedergeben. Als Beispiele seien das "Urey Bradley Force Field" (UBFF) ¹⁰⁴⁾ und das "Simple Valence Force Field" (SVFF) ^{106,107)} angeführt. Im UBFF treten neben den quadratischen Gliedern der Potentialfunktion auch lineare auf infolge der Berücksichtigung von Kräften zwischen chemisch nicht gebundenen Atomen. Für die aus dem UBFF berechneten Wechselwirkungskraftkonstanten F der nicht chemisch gebundenen Atome werden häufig zu große Zahlenwerte auf Kosten der Diagonal- und Wechselwirkungskraftkonstanten berechnet ⁵⁴⁾. Deshalb ist das UBFF nur mit Vorsicht bezüglich der erzielten Ergebnisse für eine Reduktion der Unterbestimmtheit der Säkulardeterminante zu verwenden. Dagegen bietet das SVFF-Potentialfeld, in dem alle $n(n-1)/2$ Kopplungskraftkonstanten Null gesetzt werden, eine drastische Reduktion der Unterbestimmtheit. Entsprechend wurde auch in dieser Arbeit zunächst nach den Regeln des SVFF verfahren, indem geeignete Diagonalkraftkonstanten, d.h. Valenz-, Deformation- und Torsionskraftkonstanten nach der Siebertschen Produktregel (Gleichung 4.17) berechnet, bzw. aus Normalkoordinatenanalysen für Organogermyl- und Organostannyl-aminen ^{41,45)} übernommen wurden. Nachdem durch Variation der Diagonalkraftkonstanten die beobachteten Schwingungs-

frequenzen näherungsweise berechnet werden konnten, wurden anschließend sukzessiv die Nichtdiagonalglieder der F-Matrix eingeführt und so iterativ ein modifiziertes Valenzkraftfeld (MVEF) erzeugt.

4.2.1 Potentialenergieverteilung und Isotopensubstitution als zusätzliche Einschränkung in der Kraftkonstantenberechnung ¹⁰²⁾

Da die Iteration häufig in lokalen Minima der Energiehyperfläche endet, wird die zusätzliche Bedingung gestellt, daß überwiegend eine Diagonalkraftkonstante zur Potentialenergieverteilung einer Normalschwingung beiträgt. Die Anteile der übrigen Diagonal- und Wechselwirkungs-Kraftkonstanten sollten im Vergleich dazu klein sein.

$$V_k(f_{ij}) = \frac{f_{ij} l_{ik} l_{jk}}{\sum_{ij} f_{ij} l_{ik} l_{jk}} \quad (4.14)$$

l_{ik} : Elemente der Eigenvektoren

Die Potentialenergieverteilung beschreibt die relativen Beiträge der einzelnen Kraftkonstanten während der Auslenkung der inneren Koordinaten in den Normalschwingungen. Über diese Potentialenergieverteilung läßt sich nun nach Becher¹⁰²⁾ die Variationsmöglichkeit der F-Matrix wie folgt einschränken:

1. Die Abstandsänderung zweier gleicher Bindungen wird eine größere Energieänderung bewirken, als die Änderung des Valenzwinkels.

2. Die Wechselwirkungsenergie sollte im Vergleich zur Gesamtenergie jeder Schwingung klein sein.

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß dieses Konzept bei starken Schwingungskopplungen nicht konsequent eingehalten werden

kann. Eine weitere Reduktion der Lösungsmannigfaltigkeit der Säkulargleichung ist durch Isotopensubstitution möglich. Nach der Born-Oppenheimer-Näherung haben isotope Moleküle die gleiche elektronische Struktur, lassen sich also durch die gleiche Potentialfunktion beschreiben. Auf Grund der Massenänderung sind jedoch die Schwingungsniveaus unterschiedlich. In diesem Zusammenhang sei noch auf die Position und Art der isotypen Atome im Molekül hingewiesen¹⁰⁷⁾. So ist, wie auch das Beispiel $(t-C_4H_9)_3PbNH_2$ (Kap. 4.3) zeigt, der H/D-Austausch besonders sinnvoll, da dadurch eine große Frequenzverschiebung im Spektrum beobachtet wird.

Obwohl durch den Einsatz der Isotopensubstitution die genauesten Kraftfelder berechnet werden konnten^{108,109)}, muß dennoch berücksichtigt werden, daß infolge der Produktregel⁵⁴⁾ durch Isotopensubstitution nicht n , sondern nur $n-1$ zusätzliche Bestimmungsgleichungen zur Verfügung stehen.

Während für kleine Moleküle hoher Symmetrie aus der Feinstruktur von Rotations-Schwingungsbanden über Coriolis-Kopplungs- und Zentrifugaldehnungs-Konstanten die Lösungsbereiche für die Kraftkonstanten recht gut einschränken lassen, fehlen diese Zusatzdaten für die Berechnung polyatomiger Moleküle. Hinzu kommt, daß die Symmetrie großer Moleküle häufig zur Punktgruppe C_s erniedrigt wird bzw. bei C_1 vollständig verloren geht und wichtige Vereinfachungen für eine Normalkoordinatenanalyse nicht genutzt werden können.

4.2.2 Zur Notwendigkeit von Kraftkonstantenberechnungen an großen polyatomigen Molekülen

Die in den IR- und Raman-Spektren beobachteten Schwingungsfrequenzen großer polyatomiger Moleküle sind oftmals nur schwer den einzelnen Grundschwingungen zu zuordnen. Trotz der diskutierten Beschränkungen für eine Normalkoordinaten-Analyse großer Moleküle lassen sich, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, die beobachteten Schwingungsfrequenzen mit einem physikalisch relevanten Kraftkonstantensatz reproduzieren. Man darf dabei jedoch nicht übersehen, daß auf Grund der sperrigen Bleiatome Schwingungskopplungen zwischen dem PbC_5 - und dem PbNH(Pb) -Gerüst nur bedingt möglich sind (Ausnahme z.B. δ (CPbN)). Gleichzeitig können aber Lokalsymmetrien der Gerüste in der Rechnung berücksichtigt werden. Die kleinen Atome in Moleküluntergruppen, praktisch durch das Pb-Atom separiert, schwingen unabhängig voneinander. So kann bei den in dieser Arbeit herangezogenen Modellmolekülen die Molekülsymmetrie zu einer wesentlichen Reduktion der Lösungsmannigfaltigkeit der Säkulargleichung führen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch eine Normalkoordinaten-Analyse für große polyatomige Moleküle erst die beobachteten Schwingungsfrequenzen oftmals eindeutig zugeordnet werden können. Aus den berechneten Kraftkonstanten lassen sich wichtige Informationen über die Natur einer Bindung und ihrer Bindungsordnung und somit Aussagen über die Molekülstruktur erhalten.

4.3 Normalkoordinatenanalyse von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$

4.3.1 Molekülgeometrie und Auswahl der Kraftkonstanten für das Modell C_3PbNH_2

Die Normalkoordinatenanalyse von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ wurde mittels der GF-Matrixmethode nach Wilson⁵²⁾ mit Hilfe eines von Schrader und Bleckmann⁹⁶⁾ modifiziertes Computerprogramms nach Shimanouchi⁹⁷⁾ durchgeführt. Als Ziel dieser Untersuchung galt, die Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden des PbNH_2 - und C_3Pb -Gerüsts zu sichern und vor allem die PbN-Valenzkraftkonstante zu berechnen. Da das Bleiatom eine wirksame Kopplungssperre für Schwingungskopplungen der Alkylgruppen mit den Schwingungen der PbNH_2 -Gruppe darstellt⁴⁵⁾, wurde ein vereinfachtes C_3PbNH_2 -Modell für die Normalkoordinatenanalyse herangezogen (dieses einfache Modell muß, da die C-H-Schwingungen unberücksichtigt bleiben, bei der Berechnung der Pb-C-Kraftkonstanten zu problematischen Ergebnissen führen).

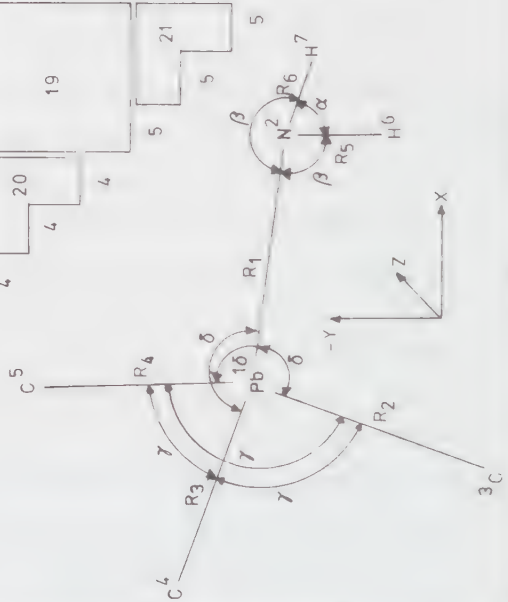
In der Tabelle 4.7 ist das Molekülmodell mit den inneren Koordinaten von C_3PbNH_2 dargestellt. Die Symmetrie wird durch die Punktgruppe C_s mit einer Spiegelebene in der xy-Ebene beschrieben. Zur Vereinfachung wurden sowohl am Bleiatom, als auch am Stickstoff Tetraederwinkel angenommen. Folgende Bindungsabstände wurden in der Rechnung berücksichtigt:

Innere Koordinate	Abstand [pm]	Bemerkung
R_1 (Pb-N)	210	entspricht Sn-N-Abstand ⁴⁵⁾
$\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ (Pb-C)	225	Ref. 98) §)
R_5, R_6 (N-H)	101	Ref. 45)

§) Pb-C-Abstand aus den kovalenten Radien = 229 pm

Atome	Innere Koordinaten																
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	γ	γ	γ	δ	δ	δ	δ	β	β	α	τ
(1-2) R_1	1	10			9									14		13	
(3-1) R_2		2															
(4-1) R_3			11														
(5-1) R_4			2														
(6-2) R_5				2													
(7-2) R_6					3	12											
(5-1-3) γ					3												
(4-1-5) γ																	
(3-1-4) γ																	
(2-1-4) δ																	
(2-1-5) δ																	
(2-1-3) δ																	
(1-2-6) β																	
(1-2-7) β																	
(6-2-7) α																	
(1-2) τ																	

Tabelle 4.7: Innere Koordinaten und Kraftkonstantenmatrix für das Modell C_3PbNH_2



In der Tabelle 4.7 ist neben dem Molekülmodell ebenfalls die Kraftkonstantenmatrix dargestellt. Zur Beschreibung der Potentialenergie wurden 9 Diagonal- und 13 Wechselwirkungskraftkonstanten eingeführt. Dabei wurden nur die Wechselwirkungskraftkonstanten berücksichtigt, die einen merklichen Beitrag zur Jacobi-Matrix liefern. Die übrigen Wechselwirkungskraftkonstanten wurden zu Null gesetzt, da zuwenig Zusatzinformationen zur Begrenzung eines physikalisch sinnvollen Lösungsbereiches aus Isotopenfrequenzen für diese Kraftkonstanten zur Verfügung stehen.

Entsprechend der Punktgruppe C_s gehören die $3N-6=15$ Normalschwingungen des Modells C_3PbNH_2 zu den Rassen A' und A'' . 9 Normalschwingungen, IR-aktiv und im Raman-Spektrum polarisiert, lassen sich in die Rasse A' (Schwingungen symmetrisch zur Spiegelebene) einteilen. Die 6 restlichen Normalschwingungen sind antisymmetrisch zur Spiegelebene (Rasse A''), d.h. IR-aktiv und im Raman-Spektrum depolarisiert. In der Tabelle 4.8 sind die entsprechenden Symmetriekoordinaten für die Punktgruppe C_s aufgeführt.

Aus den Symmetriekoordinaten wird die U-Matrix gebildet (Gl. 4.13), mit deren Hilfe die Säkulargleichung faktorisiert wird. In dem hier verwendeten Rechenprogramm werden auch die 6 uneigentlichen Schwingungen (Translationen und Rotationen) als Symmetriekoordinaten, wie aus Tabelle 4.8 ersichtlich, mitberechnet. Im Ergebnis der Normalkoordinatenanalyse müssen die 6 Translations- und Rotationsfreiheitsgrade sich zu Null ergeben werden. Dieses Verfahren, das die Redundanz bei der

Verwendung innerer Koordinaten für die Normalkoordinatenanalyse polyatomiger Moleküle erniedrigt, dient gleichzeitig bezüglich der uneigentlichen Schwingungen als gute Kontrolle für die richtige Aufstellung der Symmetriekoordinaten.

Rasse	Symmetriekoordinaten			
A'	$S_1 = x_1$	$S_3 = x_2$	$S_5 = x_3$	$S_7 = \sqrt{1/2(x_4+x_5)}$
	$S_2 = y_1$	$S_4 = y_2$	$S_6 = y_3$	$S_8 = \sqrt{1/2(y_4+y_5)}$
	$S_9 = \sqrt{1/2(z_4-z_5)}$	$S_{10} = \sqrt{1/2(x_6+x_7)}$		
	$S_{12} = \sqrt{1/2(z_6-z_7)}$	$S_{11} = \sqrt{1/2(y_6+y_7)}$		
A''	$S_1 = z_1$	$S_2 = z_2$	$S_3 = z_3$	$S_4 = \sqrt{1/2(x_4-x_5)}$
				$S_5 = \sqrt{1/2(y_4-y_5)}$
	$S_6 = \sqrt{1/2(z_4+z_5)}$	$S_7 = \sqrt{1/2(x_6-x_7)}$		
	$S_9 = \sqrt{1/2(z_6+z_7)}$	$S_8 = \sqrt{1/2(y_6-y_7)}$		

Tabelle 4.8 : Symmetriekoordinaten für das Molekülgerüst C_3PbNH_2

Für die Normalkoordinatenanalyse wurden im 1. Schritt die für die $PbNH_2$ -Gruppe charakteristischen Diagonalkraftkonstanten aus Rechnungen von Götze⁴⁵⁾ für $(t-C_4H_9)_3SnNH_2$ übernommen, gemäß Gleichung (4.17) wurden für die Pb-N- und Pb-C-Konstanten zunächst Siebertsche Einfachsbindingswerte berechnet. Dadurch war es möglich, ein dem beobachteten Spektrum angenähertes Schwingungsspektrum zu berechnen, um so durch Variation der Wechselwirkungskraftkonstanten entsprechend ihres Einflusses (Jacobi-Matrix) die Anpassung an das beobachtete Spektrum zu optimieren.

Als Zielfunktion für die Optimierung diene die Fehlerquadratsumme:

$$S = \sum_i \left(\frac{\nu_{\text{beob.}} - \nu_{\text{iber.}}}{\nu_{\text{beob.}}} \right)^2 \quad (4.16)$$

In weiteren Optimierungsschritten wurden die Diagonalkraftkonstanten im Wechsel mit den Wechselwirkungsgliedern variiert. Dabei wurde stets berücksichtigt, daß die jeweilige Schwingung auf Grund der Potentialenergieverteilung charakteristisch von einer Symmetriekoordinate, d.h. einer Diagonalkraftkonstanten abhängt. Zusätzlich sollte der Beitrag der Wechselwirkungskraftkonstanten zur Potentialenergieverteilung möglichst gering sein. Wie bereits erwähnt, sollte durch N-Deuterierung die Lösungsmannigfaltigkeit reduziert werden. Es ist jedoch zu bedenken, daß infolge der Unkenntnis der harmonischen Frequenzen, die Verwendung der beobachteten Schwingungsfrequenzen für die Normalkoordinatenanalyse zu Schwierigkeiten bei der Anpassung der Kraftkonstanten für die Isotopomeren führen kann. Der Anharmonizitätseinfluß wird erwartungsgemäß für die NH-Valenzschwingungen besonders groß sein. Daher wurde für die Normalkoordinatenanalyse dieser Arbeit keine mittlere Fehlerquadratsumme für die Anpassung beider Isotopomeren gewählt, sondern die Spezies wurden separat optimiert.

4.3.2 Diskussion der Ergebnisse

In den Tabellen 4.9 und 4.10 sind die Ergebnisse der Normalkoordinatenanalyse für das Modell C_3PbNH_2 zusammengestellt.

Kraftkonstante Diagonal	$C_3PbNH_2 /$ C_3PbND_2 §)	Kraftkonstante Wechselwirkung	$C_7PbNH_2 /$ C_3PbND_2 §)
		(Bindung/Bindung) 3)	
$f_1(\nu(PbN))$ 1)	1,95	$f_9(\nu(PbN)/\nu(NH))$	11,0
$f_2(\nu(PbC))$	1,83	$f_{10}(\nu(PbN)/\nu(PbC))$	0,04
$f_3(\nu(NH))$	6,03/6,14	$f_{11}(\nu(PbC)/\nu(PbC))$	0,08
$f_4(\delta(PbC_2))$ 2)	0,14	$f_{12}(\nu(NH)/\nu(NH))$	-0,006
$f_5(\delta(CPbN))$	0,31	(Bindung/Winkel) 4)	
$f_6(\delta(HNPb))$	0,43/0,38	$f_{13}(\nu(PbN)/\delta(NH_2))$	0,04
$f_7(\delta(NH_2))$	0,63 /0,62	$f_{14}(\nu(PbN)/\delta(HNPb))$	0,15
$f_8(\tau(NH_2))$	0,23	$f_{15}(\nu(NH)/\delta(HNPb))^a)$	0,0
		$f_{16}(\nu(NH)/\delta(HNPb))^b)$	0,0
		$f_{17}(\nu(NH)/\delta(NH_2))$	0,03
(Wechselwirkung (Winkel/Winkel) 5)			
$f_{18}(\delta(NH_2)/\delta(HNPb))$	0,01/0,03	$f_{21}(\delta(CPbN)/\delta(CPbN))$	0,0
$f_{19}(\delta(CPbN)/\delta(PbC_2))$	0,01	$f_{22}(\delta(HNPb)/\delta(HNPb))$	0,052/0,03
$f_{20}(\delta(PbC_2)/\delta(PbC_2))$	0,0		

a) anliegend

b) gegenüberliegend

§) Dimensionen der Kraftkonstanten:

1. Valenz: $[mdyn/\text{\AA}](10^2 \text{ N/m})$

2. Deformation: $[mdyn \cdot \text{\AA}](10^{-18} \text{ Nm})$

3. Valenz/Valenz: $[mdyn/\text{\AA}]$
(10^2 N/m)

4. Valenz/Deformation: $[mdyn]$
(10^{-8} N)

5. Deformation/Deformation:
[mdyn · \text{\AA}] (10^{-18} Nm)

Die Winkel sind in Radian angegeben

Tabelle 4.9: Kraftkonstanten des Molekülgerüsts C_3PbNH_2
von $(t-C_4H_9)_3PbNH_2$

Frequenzen [cm ⁻¹]					Potentialenergieverteilung [%]	
Rasse	Schwingung	-NH ₂		-ND ₂		-ND ₂
		IR	ber.	IR	ber.	
A'	ν_1 $\nu_s(\text{NH}_2)$	3263	3281 p	3263	2390	f ₃ (100) f ₇ (93)+f ₆ (10) f ₆ (84)+f ₁ (14)+f ₂₂ (9) +f ₇ (7) -f ₁₄ (17) f ₂ (92)+f ₁₁ (8) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₁ (89) -f ₁₄ (7) f ₅ (96)+f ₄ (3) f ₅ (79)+f ₄ (36)-f ₁₉ (15) f ₄ (97)+f ₅ (3)
	ν_2 $\delta(\text{NH}_2)$	1570	-	1569	1119	f ₃ (100) f ₇ (89)+f ₆ (12) f ₆ (85)+f ₇ (11)+f ₂₂ (6) -f ₁₄ (5) f ₂ (92)+f ₁₁ (8) f ₂ (97) -f ₁ (8) f ₁ (95)+f ₂ (8)-f ₁₄ (4) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₅ (79)+f ₄ (37)-f ₁₉ (15) f ₄ (98)+f ₅ (2)
	ν_3 $\omega(\text{NH}_2)$	772	-	771	576	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)
	ν_4 $\nu_s''(\text{PbC}_3)$	479	490	479	479	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)
	ν_5 $\nu_s'(\text{PbC}_3)$	467	475	465	465	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)
	ν_6 ν (PbN)	464	-	464	444	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)
	ν_7 δ_s (CPbN)	-	139	139	133	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)
	ν_8 δ_s (PbC ₃)	-	102	104	104	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)
	ν_9 δ_s' (PbC ₃)	-	92	93	93	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)
	ν_{10} $\nu_{as}(\text{NH}_2)$	3331	-	3333	2482	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)
A''	ν_{11} $\rho(\text{NH}_2)$	-	-	833	564	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)
	ν_{12} $\tau(\text{NH}_2)$	-	-	474	342	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)
	ν_{13} ν_{as} (PbC ₃)	-	-	465	465	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)
	ν_{14} δ_{as} (CPbN)	-	140	138	132	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)
	ν_{15} δ_{as} (PbC ₃)	-	93	93	93	f ₃ (100) f ₆ (108)-f ₂₂ (8) f ₈ (99) f ₂ (104)-f ₁₁ (5) f ₅ (97)+f ₄ (2) f ₄ (98)+f ₅ (2)

Tabelle 4.10: Schwingungsfrequenzen und Potentialenergieverteilung aus der Normalkoordinatenanalyse für das C₃PbNH₂/D₂ - Modell

Man erkennt, daß die Kraftkonstanten für das stark vereinfachte Modell in guter Näherung die beobachteten Frequenzen für das PbNH_2^- und C_3Pb -Gerüst des primären Organoplumbylamins, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$, reproduzieren. Mit den in der Tabelle 4.9 dargestellten Kraftkonstanten läßt sich daher ein physikalisch sinnvolles Valenzkraftfeld gewinnen, um so die Zuordnung der C_3PbNH_2 -Gerüstschnwingungen zu sichern. In der Tabelle 4.10 sind die mit den Kraftkonstanten aus der Tabelle 4.9 berechneten Schwingungsfrequenzen mit ihrer Potentialenergieverteilung dargestellt.

Die Pb-N-Valenzkraftkonstante

Nach der Siebertschen Produktregel¹¹⁰⁾ läßt sich für die Pb-N-Bindung gemäß (4.17) eine $f(\text{PbN})$ -Valenzkraftkonstante von 2,39 mdyn/Å berechnen.

$$f_{xy} = 7,20 \frac{Z_x \cdot Z_y}{n_x^3 \cdot n_y^3} \quad [\text{mdyn}/\text{\AA}] \quad (4.17)$$

Z_i : Kernladungszahl des Atoms i

n_i : Hauptquantenzahl der Valenzelektronen des Atoms i

Aus der Normalkoordinatenanalyse wird dagegen für $f(\text{PbN})$ ein Wert von 1,95 mdyn/Å (siehe Tabelle 4.9) berechnet. Nach Siebert berechnet sich daraus ein Bindungsgrad $N = 0,82$.

Siebert¹¹¹⁾ berechnete Bindungsgrade für Hydride in den Grenzen von $N = 0,2$ bis $N = 1,2$. Er konnte zeigen, daß N ausschließlich von der Polarität der X-H Bindung abhängt. Die Positivierung des

H-Atoms ergibt eine Bindungsverstärkung ($N > 1$), eine Lokalisierung negativer Ladung am H-Atom führt dagegen zu einer Bindungsschwächung ($N = 0$ bis $0,5$; salzartige Eigenschaften). Obwohl diese Ergebnisse nicht unmittelbar auf die Pb-N-Bindung übertragen werden können, sind dennoch analoge Schlußfolgerungen möglich. Die Bindungsordnung von $N = 0,82$ deutet zwar auf eine Schwächung des kovalenten Anteils der Pb-N-Einfachbindung hin, jedoch überwiegen kovalente Bindungsanteile eindeutig (siehe auch Kap. 6.2). Der Vergleich der Bindungsordnungen der analogen primären Organometallamine der IV.Hauptgruppe zeigt (Tabelle 4.11) eine kontinuierliche Abnahme der $f(\text{MeN})$ -Valenzkraftkonstanten von Si zu Pb.

Me	N	$f(\text{MeN})$ [mdyn/Å]
Si ^{a)}	1,24	4,05
Ge ^{a)}	1,05	3,19
Sn ^{a)}	1,01	2,64
Pb ^{b)}	0,82	1,95

a) Ref. 45

b) diese Arbeit

Tabelle 4.11: Bindungsordnungen und Kraftkonstanten der Me-N-Bindung in primären Organometallaminen der IV. Hauptgruppe

Götze⁴⁵⁾ diskutiert für das primäre Organosilylamin $(p-d)\pi$ -Bindungsanteile, die zu einer Verstärkung der Si-N-Bindung ($N = 1,24$) führen. Dagegen liegen in den primären Aminen von Ge und Sn eindeutig Einfachbindungen vor ($N = 1,05$, bzw. $1,01$), während das entsprechende Organoplumbylamin diesen Wert sogar noch unterschreitet. Durch den größeren Me-N-Bindungsabstand im Bleiamin wird eine vollständige Überlappung der Atomorbitale in der Pb-N-Bindung nur schwer erreicht. Die Korrelation der Bindungsordnung mit dem chemischen Verhalten der Organometallamine zeigt, daß sowohl die Stabilität der Amine von Si zum Pb deutlich abnimmt (thermische und photochemische Einflüsse) als auch die Beständigkeit gegen Hydrolyse verringert wird, da der elektrophile Angriff des H^+ durch die größere Elektronendichte am Stickstoff gefördert wird. Nimmt man das von Siebert¹¹¹⁾ angeführte Beispiel der Hydride auf, so kann auch entsprechend zunehmender negativer Ladung am N-Atom eine Schwächung der Me-N-Bindung in der Reihe der Organometallamine der IV. Hauptgruppe festgestellt werden.

Die Zuordnung der $\nu(PbN(H_2))$ -Valenzschwingung bei 464 cm^{-1} wird durch die Potentialenergieverteilung (Tabelle 4.10) und der auf Grund der Isotopensubstitution (H/D und $^{14}N/^{15}N$) verursachten Frequenzverschiebung eindeutig gestützt.

Diese Grundschwingung ist zu 95 % charakteristisch, d.h. sie wird zu 95 % von der $f_1(PbN)$ -Valenzkraftkonstanten bestimmt. Infolge des geringen Frequenzabstandes der $\nu(PbN)$ -Valenzschwingung (464 cm^{-1}) zur $\nu(PbC_3)$ -Valenzschwingung (467 cm^{-1}) wird in der Potentialenergieverteilung von $\nu(PbN)$ ein Anteil von 8 % der $f_2(\nu(PbC))$ -Kraftkonstanten berechnet. Dieser Anteil geht auf 0,6 % nach Deuterierung zurück, da die $\nu(PbN(D_2))$ -Valenz-

schwingung nun mit 444 cm^{-1} einen größeren Frequenzabstand zur $\nu(\text{PbC}_3)$ aufweist. Einen entscheidenden Einfluß auf die Anpassung beider Isotopendaten für die $\nu(\text{PbN})$ -Valenzschwingung übt die Wechselwirkungskraftkonstante $f_{14}(\nu(\text{PbN})/\delta(\text{HNPb}))$ aus (4 % im $-\text{NH}_2$ und 7 % im $-\text{ND}_2$). Mit $0,15\text{ mdyn/\AA}$ hat diese Kraftkonstante denselben Wert, den Götze⁴⁵⁾ in der Normalkoordinatenanalyse von $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnNH}_2$ berechnete. Die herausragende Bedeutung dieser Wechselwirkung zwischen anliegender Bindung und zugehörigem Winkel wird auch daraus ersichtlich, daß keine weitere Wechselwirkungskraftkonstante einen vergleichbar hohen Wert annimmt.

Die Pb-C-Valenzkraftkonstante

Zur Vereinfachung der Normalkoordinatenanalyse wurde die Berechnung an einem C_3PbNH_2 -Modell durchgeführt (Punktmasse $15,034\text{ g/mol}$ statt der t-Butyl-Gruppen).

Der Siebertsche Einfachbindungswert für die $f_2(\nu(\text{PbC}))$ -Valenzkraftkonstante beträgt $2,05\text{ mdyn/\AA}$. Mit diesem Wert für die Kraftkonstante f_2 wurde die Anpassung begonnen. Während der Iteration wurde f_2 auf $1,83\text{ mdyn/\AA}$ gesenkt. Dieser Wert muß mit äußerster Vorsicht diskutiert werden, da alle Schwingungskopplungen mit den Methylgruppen in der t-Butyl-Gruppe nicht unberücksichtigt bleiben dürfen.

Crowder und Mitarbeiter¹⁰⁰⁾ berechneten $f_2(\nu(\text{PbC}))$ im Tetramethylplumban mit $1,847\text{ mdyn/\AA}$. Die Übereinstimmung beider Kraftkonstanten darf aus den bereits diskutierten Gründen nicht überbewertet werden. Der Trend führt aber zu einer Bindungs-

ordnung unter 1 für die Pb-C-Bindung.

Die N-H-Valenzkraftkonstante

Die $f_3(\nu(\text{NH}))$ -Valenzkraftkonstante wird nicht anharmonizitätskorrigiert mit $6,03 \text{ mdyn/\AA}$ berechnet. Dieser Wert erfüllt gut den Siebertschen Einfachbindungswert. Zur Anpassung der Deuteriumfrequenzen muß die Kraftkonstante auf $6,14 \text{ mdyn/\AA}$ erhöht werden.

Ein Vergleich der $f(\text{NH})$ -Valenzkraftkonstanten mit den bekannten primären Organometallaminen der IV. Hauptgruppe⁴⁵⁾ zeigt deutlich fallende Tendenz (Si: 6,56; Ge: 6,34; Sn: 6,27; Pb: 6,03) als Folge abnehmenden s-Charakters am Stickstoff.

Weitere Kraftkonstanten

Während $\omega(\text{NH}_2)$ im Spektrum durch die große Frequenzverschiebung bei Deuterierung zweifelsfrei zugeordnet werden kann, sind bislang keine Anzeichen für die genaue Lage der $\rho(\text{NH}_2)$ beobachtet worden. Die Hoffnung, über eine Normalkoordinatenanalyse die Frequenzlage dieser Schwingung zu berechnen, konnte sich jedoch nicht erfüllen. Allein durch die Wahl der Wechselwirkungskraftkonstanten $f_{22}(\delta(\text{HNPb})/\delta(\text{HNPb}))$ läßt sich die $\rho(\text{NH}_2)$ bei beliebiger Frequenz berechnen. Das Element der Jacobi-Matrix für f_{22} ist so groß, daß Änderungen der Kraftkonstanten um $0,01 \text{ mdyn/\AA}$ die Frequenzlage um 10 cm^{-1} verschieben. Die Erwartung, daß $\omega(\text{NH}_2)$ und $\rho(\text{NH}_2)$ entartet sind, kann daher auf Grund der Normalkoordinatenanalyse nicht zweifelsfrei bestätigt werden.

4.4. Diskussion der Schwingungsspektren der sekundären

Organoplumbylamine $[(i-C_3H_7)_3Pb]_2NH$, $[(Neopentyl)_3Pb]_2NH$
und $[(t-C_4H_9)_3Pb]_2NH$

4.4.1. Der $\nu(NH)$ -, $\delta(NH)$ - und $\gamma(NH)$ -Schwingungsbereich

Im IR-Spektrum der sekundären Organoplumbylamine wird die $\nu(NH)$ -Valenzschwingung nicht beobachtet. Dagegen kann im Raman-Spektrum von $[(i-C_3H_7)_3Pb]_2NH$ eine polarisierte Absorptionsbande geringer Intensität bei 3270 cm^{-1} der $\nu(NH)$ -Valenzschwingung zugeordnet werden. Auch Götze⁴⁵⁾ konnte diese Valenzschwingung des homologen Stannylamins nicht im IR-Spektrum beobachten, während sie in den IR-Spektren der sekundären Organosilyl- und Organogermyl-amine mit geringer Intensität auftrat. Man kann daraus folgern, daß die Polarität der N-H-Bindung und damit verbunden auch die Änderung des Dipolmoments $\left(\frac{\partial \mu}{\partial q_{NH}}\right)_0$ in der Reihe $Si > Ge > Sn > Pb$ deutlich abnimmt.

Anzeichen für über H-Brücken verknüpfte Assoziate lassen sich im Raman-Spektrum nicht erkennen. Auf Grund der sperrigen Organoblei-Substituenten wird der Amin-Stickstoff vermutlich nicht oder nur geringfügig intermolekulare Brückenbindungen mit gleichen Molekülen ausbilden. Im System $CDCl_3$ /sekundäres Organoplumbylamin (siehe Kap. 5.2) wird allerdings die Wechselwirkung mit dem Protonendonator-Molekül $CDCl_3$ durch diese sterischen Effekte nicht sehr stark beeinflusst, obwohl dennoch eine deutliche Abnahme der Nucleophilie im Vergleich zum $(t-C_4H_9)_3PbNH_2$ zu beobachten ist.

In der Tabelle 4.12 sind die $\nu(NH)$ -Valenzschwingungen der

primären Organometallamine denen der sekundären für Zinn und Blei gegenübergestellt. Dabei stellt $\nu_{s,as}(\text{NH}_2)$ die mittlere Frequenz aus ν_s und $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ dar, während $\nu_{s,as}^*(\text{NH}_2)$ die mittlere Frequenz der nach der Bellamy-Beziehung⁵¹⁾ berechneten $\nu(\text{NH}_2)$ -Werte darstellt.

Verbindung	$\nu_{s,as}(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NH})$	$\Delta\nu$	$\nu_{s,as}^*(\text{NH}_2)$	$\Delta\nu$
$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnNH}_2$	3365			3365	
$[(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{Sn}]_2\text{NH}$		3338	27		27
$(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$	3306			3297	
$[(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$		3270	36		27

Tabelle 4.12: $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingungen für primäre und sekundäre Organostannyl- und Organoplumbylamine

Die Differenzen $\Delta\nu$ der $\nu(\text{NH})$ zu den mittleren Frequenzen $\nu_{s,as}(\text{NH}_2)$ zeigen für die homologen Stannylamine jeweils 27 cm^{-1} , während die Differenz $\Delta\nu$ zu den unkorrigierten $\nu_{s,as}(\text{NH}_2)$ -Werten des primären Organoplumbylamins (siehe Kap. 4.1.1) mit 36 cm^{-1} deutlich davon abweicht. Die Differenz zu den korrigierten $\nu_{s,as}^*(\text{NH}_2)$ -Frequenzen zeigt in sehr guter Übereinstimmung zu den homologen Zinn-Verbindungen auch 27 cm^{-1} . Auch dieses Ergebnis bestätigt die bereits in Kap. 4.1.1 ausführlich diskutierte Notwendigkeit zur Korrektur der durch Fermi-Resonanz beeinflussten $\nu_s(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingung. Die Frequenzerniedrigung der $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingung im Vergleich zur mittleren Frequenz $\nu_{s,as}(\text{NH}_2)$ kann ausschließlich auf eine Erniedrigung der $f(\text{NH})$ -Kraftkonstanten im sekundären Or-

ganoplumbylamin zurückgeführt werden (Berechnung der $f(\text{NH})$ -Kraftkonstanten siehe Kap. 4.4.4). Götze⁴⁵⁾ konnte an Hand von Oberschwingungsspektren nachweisen, daß Anharmonizitätseinflüsse als Ursache nicht in Frage kommen.

$\delta(\text{NH})$ - und $\gamma(\text{NH})$ -Schwingungen

In der Abb. 4.14 wird für das $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{ND}$ eine breite, unter Hydrolyse verschwindene Bande bei 773 cm^{-1} beobachtet, die der $\delta_{\text{as}}(\text{PbND})$ -Deformationsschwingung zugeordnet werden kann. Die entsprechende $\delta_{\text{as}}(\text{PbNH})$ -Deformationsschwingung kann nicht direkt in der Abb. 4.14 beobachtet werden. Hydrolyse-Experimente (siehe Abb. 4.13) zeigen jedoch deutlich, daß die breite Bande mittlerer Intensität bei 972 cm^{-1} mit fortschreitender Hydrolyse abnimmt und gleichzeitig sich das Bandenmaximum langwellig auf 963 cm^{-1} zum Spektrum des $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$ verschiebt. Man muß daraus schließen, daß $\delta_{\text{as}}(\text{PbNH})$ bei ca. 972 cm^{-1} mit einer CH_3 -Wagging-Schwingung zusammenfällt. Die Frequenzdifferenz $\Delta\nu(\text{PbNH}, \text{PbND})$ von ca. 200 cm^{-1} liegt in der gleichen Größenordnung wie die des entsprechenden sekundären Organostannylamins ($\Delta\nu(\text{SnNH}, \text{SnND}) = 237\text{ cm}^{-1}$)⁴⁵⁾.

In den Spektren der sekundären Organogermyl- und Organostannylamine⁴⁵⁾ wird anharmonische Resonanz zwischen $\delta_{\text{as}}(\text{MeND})$ und der $\nu_{\text{as}}(\text{Me}_2\text{N(D)})$ -Valenzschwingung beobachtet, die zu einer Intensitätserhöhung der $\delta_{\text{as}}(\text{MeND})$ -Deformationsschwingung auf Kosten der $\nu_{\text{as}}(\text{Me}_2\text{N(D)})$ -Valenzschwingung führt. In der Abb. 4.14 läßt sich deutlich ein ähnliches Verhalten des sekundären Organoplumbylamins beobachten. Die $\delta_{\text{as}}(\text{PbND})$ -Deformationsschwingung tritt als breite Bande mittlerer Intensität auf. Eine

quantitative Aussage über den Intensitätsverlust der $\nu_{as}(\text{Pb}_2\text{N}(\text{D}))$ läßt sich aus dem Spektrum ohne Kenntnis der integralen Absorption nicht treffen. Ein zusätzliches Argument zur Stützung der These von der anharmonischen Resonanz liefert der Vergleich der Frequenzdifferenz $\Delta\nu(\delta_{as}(\text{PbND})$ zu $\nu_{as}(\text{Pb}_2\text{N}(\text{D}))$ von 202 cm^{-1} zu der entsprechenden Differenz im Spektrum des sekundären Organostannylamins von 193 cm^{-1} . Die Möglichkeit, daß die $\delta_{as}(\text{PbNH})$ -Deformationsschwingung ebenfalls in anharmonische Resonanz zur $\nu_{as}(\text{Pb}_2\text{N}(\text{H}))$ treten kann, ist auf Grund der hohen Frequenzdifferenz von 362 cm^{-1} zwischen beiden Schwingungen auszuschließen.

Die Identifizierung der symmetrischen Deformationsschwingung $\delta_s(\text{PbNH})$ bzw. $\delta_s(\text{PbND})$ ist auf Grund der IR- und Raman-Spektren nicht möglich. Es wurde keine Absorptionsbande gefunden, die auf Grund des Hydrolyseverhaltens oder der Verschiebung durch Deuterierung dieser Schwingung zugeordnet werden kann. Götze⁴⁵⁾ konnte in den Spektren der entsprechenden sekundären Organometallamine von Silicium, Germanium und Zinn die entsprechende Schwingungsbande des Me-N-H-Gerüsts ebenfalls nicht beobachten. In der Literatur⁸⁸⁾ gab es daher kontroverse Standpunkte über die Lage dieser Schwingungsbande. Vermutlich wird durch Intensitäts- und Bandenkonturänderungen infolge anharmonischer Resonanz zwischen $\delta_s(\text{PbNH}(\text{D}))$ und $\nu_s(\text{Pb}_2\text{N}(\text{H},\text{D}))$ die $\delta_s(\text{PbNH}(\text{D}))$ -Deformationsschwingung nicht zu beobachten sein. Götze⁴⁵⁾ beschreibt ausführlich, daß die Intensität von Absorptionsbanden in anharmonischer Resonanz zueinander vom Vorzeichen des Produkts der ent-

sprechenden Übergangsmomente und der Matricelemente des entsprechenden Stör-Hamiltonoperators⁸⁹⁾ abhängt. Die anharmonische Resonanz kann daher zu einem Intensitätsangleich zweier Absorptionsbanden führen, oder sogar die Intensität einer stärkeren Schwingungsbande auf Kosten der schwächeren noch vergrößern. Vermutlich wird daher aufgrund der bereits diskutierten anharmonischen Resonanz die $\delta_s(\text{PbNH})$ -Deformationsschwingung so stark an Intensität verlieren, daß die Schwingungsbande im Spektrum nicht zu beobachten ist. Hier sollte allein eine Normalkoordinatenanalyse die Zuordnungsprobleme lösen (siehe Kap. 4.4.4) helfen.

4.4.2 Der $\nu(\text{Pb}_2\text{N})$ -Valenzschwingungsbereich

In der Abb. 4.13 ist das IR-Spektrum im Schwingungsbereich der $\nu(\text{Pb}_2\text{N})$ -Valenzschwingungen von Bis(triisopropylplumbyl)-amin abgebildet.

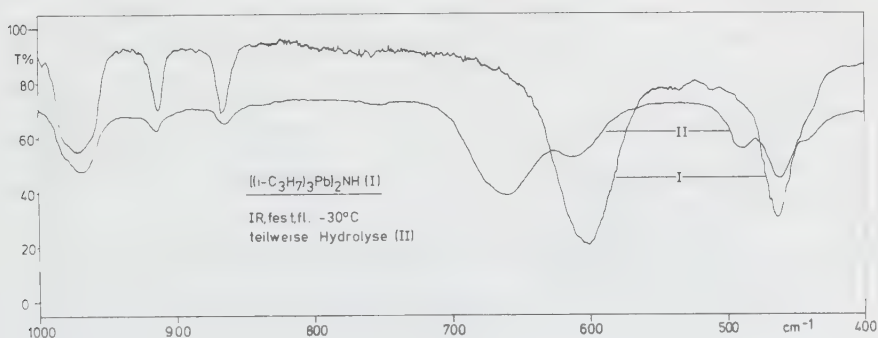


Abb. 4.13: IR-Spektrum von $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$ und seinem Hydrolyseprodukt bei -30°C

Man erkennt deutlich, daß die starke Absorptionsbande bei 603 cm^{-1} mit fortschreitender Hydrolyse abnimmt und sich stattdessen zwei neue Banden bei 665 cm^{-1} und 490 cm^{-1} ausbilden. Der breiten Bande bei 665 cm^{-1} muß die $\nu_{\text{as}}(\text{Pb}_2\text{O})$ -Valenzschwingung zugeordnet werden, die für das $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{Pb-O-Pb}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3$ Plumbosan bei 681 cm^{-1} beobachtet wird. Die durch Hydrolyse gebildete zweite Bande bei 490 cm^{-1} kann der $\nu(\text{PbO})$ des Hydroxids zugeordnet werden. Die entsprechende Schwingung wird auch im Hydrolyse-Experiment vom tertiären Organoplumbylamin $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$ bei 493 cm^{-1} beobachtet. In Kap. 3.2 wurde das Hydrolyse-Verhalten der Organometallamine der IV.Hauptgruppe behandelt. In der Gleichung 3.15 kommt das Gleichgewicht zwischen Hydroxid und Plumbosan zum Ausdruck, so daß beide Spezies im Hydrolyse-Experiment erscheinen können.

Die Temperaturerhöhung von -30°C auf $+40^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 4.14) verschiebt die Lage der $\nu_{\text{as}}(\text{Pb}_2\text{N})$ erwartungsgemäß von 603 cm^{-1} kurzzeitig auf 610 cm^{-1} , wo sie auch in n-Hexan-Lösung beobachtet wird.

In der Abb. 4.14 ist zusätzlich zum Spektrum des sekundären Isopropylplumbyl-amins das Spektrum der Deuterium-substituierten Verbindung zum Vergleich dargestellt. Es fällt auf, daß die Absorptionsbande bei 610 cm^{-1} durch Deuteriumsubstitution eine langwellige Frequenzverschiebung auf 573 cm^{-1} erfährt. Auf Grund dieses Ergebnisses kann diese Bande zweifelsfrei der $\nu_{\text{as}}(\text{Pb}_2\text{N})$ -Valenzschwingung zugeordnet werden. In der Abb. 4.15 sind im Frequenzbereich von 500 bis 700 cm^{-1} Hydrolyse-Verhalten und Frequenzverschiebung durch Deuteriumsubstitution zusammengestellt. Dabei zeigt der Vergleich der Abbildungen 4.14 und

4.15 eine zusätzliche interessante Information. Bei beginnender Hydrolyse kommt es zu einem H-D-Austausch, der neben der $\nu_{as}(\text{Pb}_2\text{N}(\text{D}))$ - auch die $\nu_{as}(\text{Pb}_2\text{N}(\text{H}))$ -Valenzschwingung im Spektrum erscheinen läßt. Bei stärkerer Hydrolyse kommt es sogar zu einer Äquilibrierung der Intensitäten beider Absorptionsbanden, die aber bei fortschreitender Hydrolyse an Intensität abnehmen.

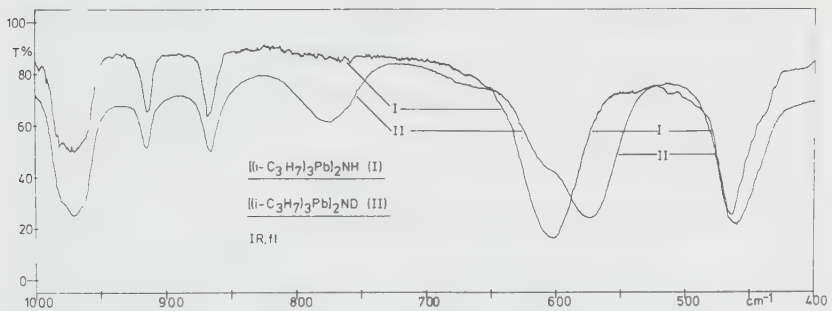


Abb. 4.14: IR-Spektren von $[(i-\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$ und $[(i-\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{ND}$ (Aufnahmetemperatur $+40^\circ\text{C}$)

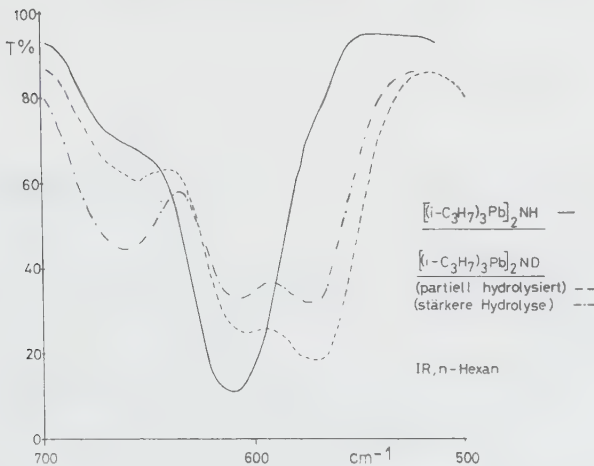


Abb. 4.15: Hydrolyse-Verhalten und Frequenzverschiebung

Auch die $\nu_s(\text{Pb}_2\text{N})$ kann auf Grund der Frequenzverschiebung durch Deuteriumsubstitution und des Hydrolyse-Verhaltens eindeutig einer Absorptionsbande geringer Intensität bei 310 cm^{-1} zugeordnet werden. Diese Bande wird durch Deuterierung erwartungsgemäß auf 285 cm^{-1} langwellig verschoben. Für die vergleichbaren homologen sekundären Organometallamine von Germanium und Zinn hatte Götze⁴⁵⁾ für die $\nu_s(\text{Ge}_2\text{N})$ - bzw. $\nu_s(\text{Sn}_2\text{N})$ -Valenzschwingungen bei 485 cm^{-1} bzw. 380 cm^{-1} durch Deuteriumsubstitution eine kurzwellige Frequenzverschiebung auf 525 cm^{-1} bzw. 440 cm^{-1} beobachtet. Er schloß daraus, daß infolge der bereits diskutierten anharmonischen Resonanz zwischen der nichtbeobachteten $\delta_s(\text{MeND})$ - und der $\nu_s(\text{Me}_2\text{N(D)})$ -Schwingung durch eine Kopplungsabstoßung der gleichrassigen Schwingungen die kurzwellige Frequenzverschiebung verursacht wird. Vermutlich wird aber die Wechselwirkung zwischen $\nu_s(\text{Pb}_2\text{N(D)})$ und $\delta_s(\text{PbND})$ nur noch sehr gering sein, so daß die Frequenzverschiebung auf Grund der Massenänderung von H zu D beobachtet wird. In der Tabelle 4.13 sind die $\nu(\text{Pb}_2\text{N})$ -Valenzschwingungen und die wichtigen Hydrolyse-Absorptionsbanden für die in dieser Arbeit untersuchten sekundären Organoplumbyl-amine zusammengestellt.

Verbindung	$\nu_{as}(\text{Pb}_2\text{N})$	$\nu_s(\text{Pb}_2\text{N})$	$\tilde{\nu}_{as,s}$	$\nu_{as}(\text{Pb}_2\text{O})$	$\nu(\text{PbO(H)})$
$[(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$	614	320	467	680	486
$[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$	610	310	460	665	490
$[(\text{neop})_3\text{Pb}]_2\text{NH}$	590	335	462	653	490

Tabelle 4.13: $\nu(\text{Pb}_2\text{N})$ - und $\nu(\text{PbO})$ -Valenzschwingungen sekundärer Organoplumbylamine [cm^{-1}]

4.4.3 Zuordnungstabelle

In der Tabelle 4.14 sind die Frequenzwerte in cm^{-1} für die Schwingungen von $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$ zusammengestellt. Die Abkürzungen zur Kennzeichnung der relativen Intensitäten entsprechen denen in Kap. 4.1.3.

In der Abb. 4.16 sind in Form eines Strichspektrums sämtliche Schwingungen von $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$ dargestellt. Zum Vergleich sind außerdem die Schwingungen des Hydrolyseproduktes und des Tri-isopropylbleichlorid aufgeführt worden.

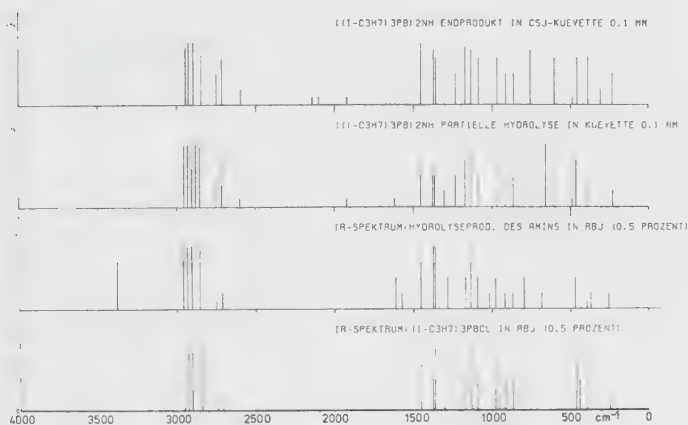


Abb. 4.16: Strichspektrum von Bis[tri-*i*-propylplumbyl]-amin, des Hydrolyseproduktes und der Ausgangsverbindung

Tabelle 4.14: Frequenztafel von $[(i-C_3H_7)_3Pb]_2NH$

Schwingung	IR	Raman
$\nu(NH)$	-	3270 vw, p
$\nu(CH_3)$	2945 s	2910 w
	2930 s	
	2895 sh	2859 m
	2843 vs	
$2\delta(CH_3)$	2743 w	2745 vw
	2710 m	2720 w
	2630 w	-
	2590 w	-
$\nu(ND)$	-	2420 vw, p
$2\delta(CCH)$	2260 w	—
	2130 w	—
	1916 m	—
$\delta(CH_3)$	1450 vs	1450 vw sh
	1374 s	1388 w
	1361 s	1370 w sh
$\nu(CC)$	1173 s	1186 s
	1136 vs	1147 vs
	1087 m	-
$\delta(NH_2)$	972 sh	975 w, dp
$\rho(CH_3)$	973 m br	870 m
	914 m	
	867 m	
$\delta(ND_2)$	773 m	780 vw
$\nu(Pb_2N)(H)$	610 s (-40°C: 603 s)	610 vw

Schwingung	IR	Raman
$\nu(\text{Pb}_2\text{N})(\text{D})$	573 s	571 w, dp
$\nu(\text{PbC}_3)$	464 vs	464 m, dp
$\nu(\text{PbC}_3)$	443 w sh	446 vs, p
C-C- Gerüst-Def.	391 m	398 w sh
$\nu_s(\text{Pb}_2\text{N})(\text{H})$	310 w	-
$\nu_s(\text{Pb}_2\text{N})(\text{D})$	285 w	-
C-C- Gerüst-Def.	230 s	228 s
$\delta(\text{CPbN})$	—	130 m
$\delta(\text{PbC}_3)$	—	90 w

Aufnahmebedingungen:

IR-Spektrum: Tieftemperatur-Küvette mit CsJ - Fenster

durch einen Kryostaten wurde die Aufnahme-
temperatur eingestellt; Lösungsmittel: n-Hexan

Raman-Spektrum: rein in Tieftemperatur-Küvette (Kap. 8.1.7)

Polarisationsmessungen bei Zimmertemperatur
in einer Kapillare

4.4.4 Normalkoordinatenanalyse des Modells $(C_3Pb)_2NH$

In den Kap. 4.4.1 und 4.4.2 wurden Zuordnungsprobleme für die $\delta_s(PbNH)$ - und $\delta_{as}(PbNH)$ -Deformationsschwingungen des sekundären Organoplumbylamins diskutiert. Zur Sicherung der Aussagen ist eine Normalkoordinatenanalyse unbedingt notwendig. Diese Analyse wird erheblich schwieriger sein, als die in Kap. 4.3 diskutierte Normalkoordinatenanalyse für das primäre Organoplumbylamin.

Im Fall des C_3PbNH_2 -Modells konnte in guter Näherung das Pb-Atom als Kopplungssperre betrachtet werden, so daß sowohl die Schwingungen des $PbNH_2$ -Gerüsts als auch die Schwingungen des C_3Pb -Gerüsts unter Berücksichtigung geringer Schwingungskopplungen berechnet werden konnten. Für ein $(C_3Pb)_2NH$ -Modell muß aber mit starken Kopplungen zwischen den Schwingungen des inneren Gerüsts ($\nu(PbN)$ und $\delta(PbNH)$) und denen des äußeren wie z.B. $\delta(CPbN)$ gerechnet werden.

Zur Einschränkung des Rechenaufwandes wurden die Alkylgruppen wieder als Punktgruppen (15,03 g/mol) definiert. Diese Vereinfachung darf bei der Diskussion der MeC_3 -Schwingung nicht unberücksichtigt bleiben, da die $\rho(CH_3)$ -Rocking eine erhebliche Wechselwirkung auf die MeC_3 -Schwingungen nehmen wird.

Zur Geometrie des $(C_3Pb)_2NH$ -Modells

In der Tabelle 4.15 ist ein Molekülmodell dargestellt. Die geometrischen Daten, wie Bindungsabstände und Winkel entsprechen den Werten für das C_3PbNH_2 -Modell (siehe 4.3.1). Unter Berücksichtigung von Tetraederwinkeln an den Bleiatomen und am Stick-

[illegible]

Tabelle 4.15: Molekül-Modell und innere Koordinaten für das Modell $(C_3Pb)_2NH$

stoff zeichnet sich als Symmetrieelement eine Spiegelebene in der yz-Ebene aus. Das Modell läßt sich daher durch die Punktgruppe C_s beschreiben.

In der Tabelle 4,15 sind außerdem die verwendeten Kraftkonstanten den inneren Koordinaten zugeordnet worden. Insgesamt wurden 21 Kraftkonstanten eines modifizierten Valenzkraftfeldes eingeführt (7 Diagonal- und 14 Wechselwirkungskraftkonstanten). Da im Spektrum die Torsionsschwingungen nicht beobachtet wurden, sind die entsprechenden Torsionskraftkonstanten abgetrennt worden.

Zu Beginn der Kraftkonstanten-Anpassung wurde der Kraftkonstantensatz aus der Berechnung des primären Organoplumbylamins übernommen und entsprechend den Bedingungen (siehe kap. 4.2) variiert.

Die Auswahlregeln für die Normalschwingungen des Modells $(C_3Pb)_2NH$ ergeben sich aus der Punktgruppe C_s ($3N-6 = 24$). In der Rasse A' werden 13 Normalschwingungen (a,p) auftreten und 11 (a,dp) in der Rasse A''. In der Tabelle 4,16 sind die Symmetriekoordinaten aufgeführt. Die Atome sind dem Modell in Tabelle 4.15 entsprechend nummeriert.

Diskussion der Ergebnisse

In den Tabelle 4.17 und 4.18 sind die Ergebnisse der Normalkoordinatenanalyse für das $(C_3Pb)_2NH$ Modell zusammengestellt. Tabelle 4.17 enthält einen Satz physikalisch sinnvoller Kraftkonstanten, mit denen die in Tab.4.18 aufgeführten Frequenzen berechnet werden konnten. Zur Reduktion der Lösungsmannigfaltig-

Rasse	Symmetriekoordinaten			
A'	$S_1 = y_1$	$S_3 = y_2$	$S_5 = \sqrt{1/2(x_4 - x_3)}$	$S_7 = \sqrt{1/2(z_4 + z_3)}$
	$S_2 = z_1$	$S_4 = z_2$	$S_6 = \sqrt{1/2(y_4 + y_3)}$	
	$S_8 = \sqrt{1/2(x_8 - x_5)}$	$S_{11} = \sqrt{1/2(x_9 - x_6)}$	$S_{14} = \sqrt{1/2(x_{10} - x_7)}$	
	$S_9 = \sqrt{1/2(y_8 + y_5)}$	$S_{12} = \sqrt{1/2(y_9 + y_6)}$	$S_{15} = \sqrt{1/2(y_{10} + y_7)}$	
A''	$S_{10} = \sqrt{1/2(z_8 + z_5)}$	$S_{13} = \sqrt{1/2(z_9 + z_6)}$	$S_{16} = \sqrt{1/2(z_{10} + z_7)}$	
	$S_1 = x_1$	$S_2 = x_2$		
	$S_3 = \sqrt{1/2(x_4 + x_3)}$	$S_4 = \sqrt{1/2(y_4 - y_3)}$	$S_5 = \sqrt{1/2(z_4 - z_3)}$	
	$S_6 = \sqrt{1/2(x_8 + x_5)}$	$S_9 = \sqrt{1/2(x_9 + x_6)}$	$S_{12} = \sqrt{1/2(x_{10} + x_7)}$	
	$S_7 = \sqrt{1/2(y_8 - y_5)}$	$S_{10} = \sqrt{1/2(y_9 - y_6)}$	$S_{13} = \sqrt{1/2(y_{10} - y_7)}$	
	$S_8 = \sqrt{1/2(z_8 - z_5)}$	$S_{11} = \sqrt{1/2(z_9 - z_6)}$	$S_{14} = \sqrt{1/2(z_{10} - z_7)}$	

Tabelle 4.16: Symmetriekoordinaten für das Molekülgerüst $(C_3Pb)_2NH$

keit wurde der Angleich mit ND-Frequenzen gestützt. Im Gegensatz zur Normalkoordinatenanalyse des primären Organoplumbylamins (Kap. 4.3) wurde in diesem Fall mit einem Kraftkonstantensatz für beide Modelle, $(C_3Pb)_2NH$ und $(C_3Pb)_2ND$, gerechnet. Ziel der Anpassung war, die durch Deuterierung verursachte Frequenzdifferenz durch die Rechnung zu reproduzieren. Dabei sollten die in Kap. 4.2.1 gestellten Forderungen bezüglich der Charakteristik von Normalschwingungen erfüllt sein.

Schwingung	Frequenzen cm^{-1}			
	-NH	-ND	$\Delta\nu_{\text{beo.}}$	$\Delta\nu_{\text{ber.}}$
$\nu_s(Pb_2N)$	310	285	25	25
$\nu_{as}(Pb_2N)$	610	573	37	40
$\delta(NH)$	972	773	199	218

Kraftkonstante Diagonal	$(C_3Pb)_2NH/\overset{S)}{}$ $(C_3Pb)_2ND$	Kraftkonstante Wechselwirkung	$(C_3Pb)_2NH/\overset{S)}{}$ $(C_3Pb)_3ND$
		(Bindung/Bindung) 3)	
$f_1(\nu(PbN))$	1,95 1)	$f_8(\nu(PbN)/\nu(PbC))$	-0,15
$f_2(\nu(PbC))$	1,73	$f_9(\nu(PbN)/\nu(PbN))$	-0,30
$f_3(\nu(NH))$	5,94	$f_{10}(\nu(PbC)/\nu(PbC))$	-0,02
$f_4(\delta(PbC_2))$	0,14 2)	(Bindung/Winkel) 4)	
$f_5(\delta(NPbC))$	0,33	$f_{11}(\nu(NH)/\delta(HNPb))$	0,0
$f_6(\delta(HNPb))$	0,31	$f_{12}(\nu(PbN)/\delta(Pb_2N))$	0,20
$f_7(\delta(Pb_2N))$	0,50	$f_{13}(\nu(PbN)/\delta(HNPb))^a)$	-0,20
		$f_{14}(\nu(PbN)/\delta(HNPb))^b)$	0,0
		$f_{20}(\nu(PbN)/\delta(NPbC))^a)$	0,20
		$f_{21}(\nu(PbN)/\delta(NPbC))^b)$	-0,10
Wechselwirkung			
		(Winkel/Winkel) 5)	
$f_{15}(\delta(HNPb)/\delta(Pb_2N))$	0,05	$f_{18}(\delta(NPbC)/\delta(Pb_2C))$	0,0
$f_{16}(\delta(HNPb)/\delta(NPbC))$	0,10	$f_{19}(\delta(HNPb)/\delta(HNPb))$	-0,048
$f_{17}(\delta(Pb_2N)/\delta(NPbC))$	-0,10		

a) anliegend

b) gegenüberliegend

S) Dimensionen der Kraftkonstanten

1. Valenz: $[mdyn/\overset{\circ}{A}] (10^2 N/m)$

2. Deformation: $[mdyn \cdot \overset{\circ}{A}] (10^{-18} Nm)$

3. Valenz/Valenz: $[mdyn/\overset{\circ}{A}]$
 $(10^2 N/m)$

4. Valenz/Deformation: $[mdyn]$
 $(10^{-8} N)$

5. Deformation/Deformation:
 $[mdyn \cdot \overset{\circ}{A}] (10^{-18} Nm)$

Die Winkel sind in Radian angegeben

Tabelle 4.17: Kraftkonstanten des Molekülgerüsts $(C_3Pb)_2N$
von $[(i-C_3H_4)_3Pb]_2NH$

Klasse Schwingung	Frequenzen [cm ⁻¹]				Potentialenergieverteilung [%]	
	-NH	-ND	IR	ber.	-NH	-ND
ν_1 ν (NH)	-	3270 p	-	2398	$f_3(100)$	$f_3(100)$
ν_2 γ (NH)	-	-	-	544	$f_6(68)+f_1(17)+f_{13}(17)+f_{15}(5)-f_{19}(10)$	$f_6(36)+f_1(25)+f_{13}(15)+f_{15}(5)-f_{19}(6)+f_{20}(18)$
ν_3 ν'_s (PbC ₃)	464	464	465	466	$f_2(99)$	$f_2(99)$
ν_4 ν''_s (PbC ₃)	464	464	465	466	$f_2(99)$	$f_2(99)$
ν_5 ν_s (PbC ₃)	444	444	444	444	$f_2(94)+f_6(7)$	$f_2(94)+f_6(6)$
ν_6 ν_s (Pb ₂ N)	310	-	285	292	$f_1(98)+f_5(15)+f_6(47)+f_7(23)-f_8(7)-f_9(15)-f_{12}(27)-f_{13}(35)-f_{15}(11)$	$f_1(100)+f_5(14)+f_6(47)+f_7(22)-f_8(6)-f_9(16)-f_{12}(27)-f_{13}(35)-f_{15}(11)$
					$f_5(97)$	$f_5(97)$
ν_7 δ_s (CPbN)	-	-	-	176	$f_5(47)+f_1(19)+f_4(15)+f_6(10)-f_{16}(20)+f_{17}(15)+f_{21}(10)$	$f_5(47)+f_1(19)+f_4(15)+f_6(10)-f_{16}(20)+f_{17}(15)+f_{21}(9)$
ν_8 δ_s (CPbN)	-	130	-	132	$f_4(62)+f_5(33)+f_1(5)$	$f_4(62)+f_5(33)+f_1(5)$
ν_9 δ_s (PbC ₃)	-	-	-	100	$f_4(96)$	$f_4(96)$
ν_{10} δ_s (PbC ₃)	-	90	-	94	$f_4(99)$	$f_4(99)$
ν_{11} δ_s (PbC ₃)	-	90	-	93	$f_7(53)+f_5(47)$	$f_7(53)+f_5(47)$
ν_{12} δ (Pb ₂ N)	-	-	-	50		

Tab. 4.18: Schwingungsfrequenzen und Potentialenergieverteilung des Molekülgerüsts (C₃Pb)₂NH von [(i-C₃H₇)₃Pb]₂NH
Fortsetzung Seite 94

Rasse	Schwingung	Frequenzen [cm^{-1}]				Potentialenergieverteilung [%]	
		-NH IR	-NH Ra	-ND IR	-ND Ra	-NH	-ND
ν_{13}	δ (NH)	972	-	965	773	$f_6(90) - f_{13}(8) + f_{19}(14)$	$f_6(77) + f_1(22) - f_{13}(21) + f_{19}(12)$
ν_{14}	$\nu_{as}(\text{Pb}_2\text{N})$	610	610	615	573	$f_1(77) + f_9(12)$	$f_1(59) + f_6(9) + f_{13}(12) + f_9(9)$
ν_{15}	$\nu'_{as}(\text{PbC}_3)$	464	464	466	460	$f_2(99)$	$f_2(99)$
ν_{16}	$\nu_{as}(\text{PbC}_3)$	464	464	466	460	$f_2(99)$	$f_2(99)$
ν_{17}	$\nu''_{as}(\text{PbC}_3)$	440	-	432	440	$f_2(99)$	$f_2(99)$
ν_{18}	$\delta_{as}(\text{CPbN})$	-	-	103	-	$f_5(78) + f_4(30) - f_{18}(15)$	$f_5(71) + f_4(53) - f_{18}(9)$
ν_{19}	$\delta_{as}(\text{CPbN})$	-	-	103	-	$f_5(57) + f_4(43)$	$f_5(57) + f_4(43)$
ν_{20}	$\delta_{as}(\text{PbC}_3)$	-	-	97	-	$f_4(59) + f_5(58) + f_6(14) - f_{18}(30)$	$f_4(60) + f_5(57) + f_6(14) - f_{18}(28)$
ν_{21}	$\delta_{as}(\text{PbC}_3)$	-	-	86	-	$f_4(56) + f_5(43)$	$f_4(57) + f_5(42)$
ν_{22}	$\delta_{as}(\text{CPbN})$	-	-	85	-	$f_5(52) + f_4(50)$	$f_5(52) + f_4(49)$

Tabelle 4.18: Schwingungsfrequenzen und Potentialenergieverteilung des
(fortsetzung) Molekülgerüsts $(\text{C}_3\text{Pb})_2\text{NH}$ von $[(\text{C}_3\text{Pb})_2\text{Pb}]_2\text{NH}$

Die Potentialenergieverteilung in der Tabelle 4.18 weist dagegen deutlich auf die Grenzen dieses Konzepts hin. Infolge starker Schwingungskopplungen sind in einigen Fällen große Beträge für die Wechselwirkungskraftkonstanten berechnet worden (z.B. für die $\nu_s(\text{Pb}_2\text{N})$ -Valenzschwingung).

Einen wesentlichen Einfluß auf das Kraftfeld übt die symmetrische $\delta(\text{NH})$ -Deformationsschwingung aus, die im Spektrum nicht beobachtet wird. Im Verlauf der Normalkoordinatenanalyse stellte sich heraus, daß diese Schwingung nur zwischen 500 und 600 cm^{-1} liegen kann, da sonst die Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ zu den Deuteriumdaten stark von den beobachteten Werten abweicht. Obwohl zwischen der berechneten Frequenz von 570 cm^{-1} für die symmetrische Deformation $\delta(\text{NH})$ und der $\nu_s(\text{Pb}_2\text{N})$ -Valenzschwingung bei 310 cm^{-1} 260 cm^{-1} liegen, wird dennoch in der Potentialenergie die Wechselwirkung beider Schwingungen sichtbar. Die $f_6(\delta(\text{HNPb}))$ -Kraftkonstante hat einen Anteil von 47 % zur $\nu_s(\text{Pb}_2\text{N})$. Es fällt auf, daß $\delta(\text{NH})$ durch Deuterierung nur um 26 cm^{-1} langwellig verschoben wird, während Götze⁴⁵⁾ im $(\text{C}_3\text{Sn})_2\text{NH}$ eine Differenz $\Delta\nu$ von 194 cm^{-1} berechnete. Gleichzeitig war aber $\nu_s(\text{Sn}_2\text{N})$ kurzwellig verschoben worden, so daß diese Schwingung mit 444 cm^{-1} ($-\text{NH}$: 379 cm^{-1}) kurzwelliger als $\delta_s(\text{NH})$ lag. Diese Umkehrung beider Schwingungen wird im sekundären Organoplumbylamin nicht beobachtet, da $\nu_s(\text{Pb}_2\text{N})$ durch Deuterierung langwellig verschoben wird. In der Potentialenergieverteilung wird aber deutlich, daß auch zur $\nu_s(\text{Pb}_2\text{N}(\text{D}))$ starke Wechselwirkungen zur $\delta_s(\text{ND})$ bestehen. Daraus wird verständlich, daß selbst aus der Normalkoordinatenanalyse keine Sicherheit über die Lage der

$\delta_s(\text{NH})$ -Deformationsschwingung zu erhalten ist.

Diskussion weiterer Kraftkonstanten

Im Vergleich zum primären Organoplumbylamin sinkt die $f_3(\nu(\text{NH}))$ -Kraftkonstante geringfügig von 6,04 auf 5,94 mdyn/Å. Vermutlich wird durch die Einführung einer weiteren R_3Pb -Gruppe die Elektronendichte am Stickstoff größer, so daß der kovalente Bindungsanteil geringer wird.

Die $f_1(\nu(\text{PbN}))$ -Valenzkraftkonstante bleibt mit 1,95 mdyn/Å unverändert.

$f_9(\nu(\text{PbN})/\nu(\text{PbN}))$ hat mit -0,3 mdyn/Å einen sehr großen Wert für eine Wechselwirkungskraftkonstante. Mit kleineren Werten, ist jedoch weder die Frequenz von $\nu_s(\text{Pb}_2\text{N})$ noch von $\nu_{as}(\text{Pb}_2\text{N})$ anzugleichen (Beitrag von f_9 zur $\nu_s(\text{Pb}_2\text{N})$ -15 %).

Auch in den Berechnungen der homologen sekundären Organometallamine der IV. Hauptgruppe mußte diese Kraftkonstante mit dem hohen Wert von -0,56 (Sn) und -0,49 mdyn/Å (Ge) eingeführt werden⁴⁵⁾.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß auf Grund der starken Schwingungskopplung im sekundären Organoplumbylamin die durchgeführte Normalkoordinatenanalyse nur eine Näherung für das wirkliche Kraftfeld sein kann und trotzdem eine wertvolle Diskussionsgrundlage zur Interpretation des komplizierten Schwingungsspektrums liefert.

4.5 Diskussion der Schwingungsspektren des tertiären Organoplumbylamins $[(CH_3)_3Pb]_3N$

4.5.1 Der Schwingungsbereich der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung $\nu(Pb_3N)$

Im Spektrum des tertiären Organoplumbylamins treten zwei hydrolyseempfindliche Banden auf, die daher den $\nu(Pb_3N)$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden können.

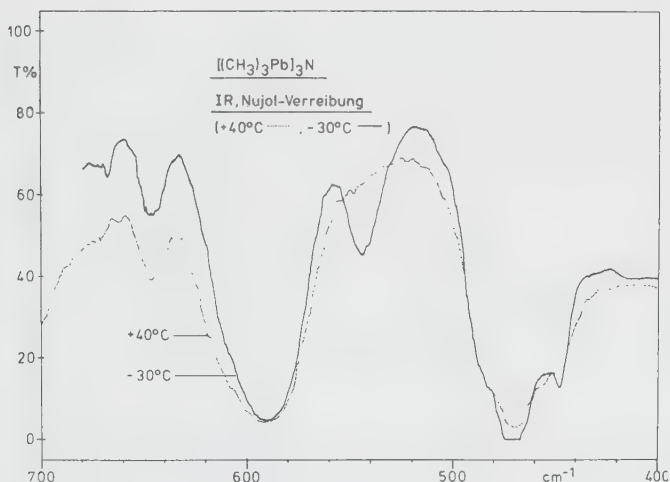


Abb. 4.17: IR-Spektrum von Tris[trimethylplumbyl]-amin im $\nu(Pb_3N)$ -Valenzschwingungsbereich

Die intensitätsstarke, breite Bande bei 590 cm^{-1} im Spektrum der Abb. 4.17 kann der $\nu_e(Pb_3N)(E)$ -Valenzschwingung zugeordnet werden, da antisymmetrische Schwingungen immer im IR-Spektrum mit größerer Intensität auftreten als symmetrische. Die $\nu_s(Pb_3N)$

(A₁)-Valenzschwingung sollte daher auf Grund der geringen Intensität bei 545 cm⁻¹ liegen. Bei +40°C ist diese Bande soweit verbreitert, daß sie nunmehr als Schulter im Spektrum zu beobachten ist, während sie bei -40°C mit mittlerer Intensität auftritt.

Mit fortschreitender Hydrolyse nehmen beide Banden an Intensität ab, gleichzeitig erscheinen zwei neue Banden im Spektrum.

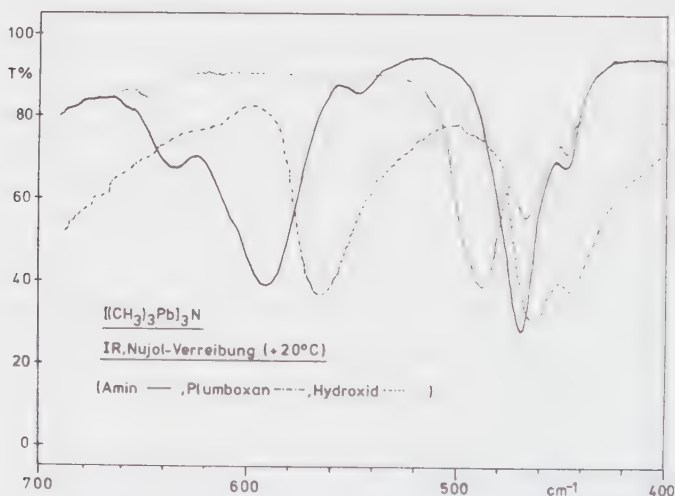


Abb. 4.18: IR-Spektrum von Tris[trimethylplumbyl]-amin unter Hydrolyse-Einfluß

Die $\nu_{as}(Pb_2O)$ -Valenzschwingung des Hexamethyldiplumboxans tritt bei 565 cm⁻¹ auf. Wie in der Abb.4.18 zu erkennen ist, wird bei der fortschreitenden Hydrolyse die $\nu(PbO)$ -Valenzschwingung des Trimethylhydroxids (490 cm⁻¹) beobachtet, während die Bande des Plumboxans gleichzeitig verschwindet

(Gleichgewicht Plumboxan-Hydroxid siehe Kap. 3.2). Die Frequenzdifferenz $\Delta \nu_{A_1, E}$ zwischen der symmetrischen $\nu_s(\text{Me}_3\text{N})(A_1)$ - und der antisymmetrischen $\nu_e(\text{Me}_3\text{N})(E)$ -Valenzschwingung in tertiären Organometallaminen der IV. Hauptgruppe ist geeignet, Informationen über die Struktur der Me_3N -Gerüste zu erhalten⁴¹⁾. Je größer $\Delta \nu_{A_1, E}$ wird, desto stärker nimmt der Pyramidenhöhenwinkel ab, was gleichbedeutend mit einer Zunahme des Pb-N-Pb-Winkels ist.

Aus Arbeiten über $(\text{H}_3\text{Ge})_3\text{N}$ ist bekannt¹¹⁹⁾, daß $\Delta \nu_{A_1, E}(\text{Ge}_3\text{N})$ 483 cm^{-1} beträgt. Dieses schwingungsspektroskopische Ergebnis korreliert gut mit dem Ge-N-Ge-Winkel von 120° ¹²⁰⁾. In der Tabelle 4.19 sind für einige tertiäre Organometallamine der IV. Hauptgruppe die $\nu(\text{Me}_3\text{N})$ -Valenzschwingungen zusammengestellt.

Verbindung	$\nu_s(\text{Me}_3\text{N})$ (A_1)	$\nu_e(\text{Me}_3\text{N})$ (E)	$\Delta \nu_{A_1, E}$
$(\text{H}_3\text{Ge})_3\text{N}^{\S})$	851	368	483
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}^{\S\S})$	916	438	478
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_3\text{N}^{\&})$	806	729	77
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}^{\&})$	738	674	64
$[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}^{\&\&})$	590	545	45

$\S$) Ref. 120

$\&)$ Ref. 41

$\S\S$) Ref. 121

$\&\&)$ diese Arbeit

Tabelle 4.19: $\nu(\text{Me}_3\text{N})$ -Valenzschwingungen tertiärer Organometallamine der IV. Hauptgruppe

Während $(\text{H}_3\text{Ge})_3\text{N}$ planar und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ nahezu planar ist, deuten die Frequenzdifferenzen $\Delta\nu_{A_1, E}$ für die tertiären Organometallamine von Germanium und Zinn auf pyramidale Me_3N -Gerüste hin⁴¹⁾. Demzufolge sollte der Pyramidenhöhenwinkel im Pb_3N -Gerüst größer sein, als in den entsprechenden Germyl- und Stannylaminen.

In der Abb. 4.20 erkennt man deutlich, daß sowohl die $\nu_s(\text{Pb}_3\text{N})$ (A_1)- als auch die $\nu_{as}(\text{Pb}_3\text{N})(E)$ -Valenzschwingung eine starke Schwingungsamplitude des Zentralatoms Stickstoff bei der Normalschwingung zeigt.

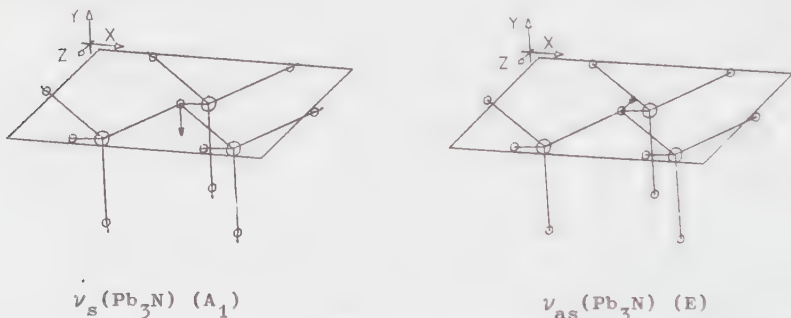


Abb.4.20: Darstellung der Valenzschwingungen $\nu(\text{Pb}_3\text{N})$

Nur die Punktgruppe C_{3v} für eine pyramidale Anordnung des Pb_3N -Gerüsts sollte für die $\nu_s(\text{Pb}_3\text{N})$ -Valenzschwingung eine Auslenkung des zentralen N aufweisen, die bei einer planaren Anordnung (C_{3h} -Symmetrie) nicht möglich wäre. Eine Entscheidung über planare oder pyramidale Anordnung des zentralen Pb_3N -Gerüsts ist neben der Auswertung der IR- und Raman-Spektren ($\nu_s(\text{Pb}_3\text{N})$) ist bei planarer Anordnung, Punktgruppe C_{3h} , im IR nicht aktiv, sie wird aber hier im IR-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$ beobachtet), durch ^{15}N -Substitution zu klären, die im Rahmen der

Arbeit wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht durchgeführt werden konnte.

Zusätzliche Informationen zur Struktur der tertiären Organometallamine sollten auch über die Lage der $\delta_{s,e}(\text{Pb}_3\text{N})$ -Deformationsschwingungen zu erhalten sein. Für das nahezu planäre $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ wird $\delta_s(\text{Si}_3\text{N})$ bei 395 cm^{-1} und $\delta_e(\text{Si}_3\text{N})$ bei 175 cm^{-1} beobachtet¹²¹⁾. Der Frequenzabstand Δ zwischen beiden Schwingungen sollte bei pyramidaler Struktur geringer werden, wobei im Endeffekt beide Schwingungen entarten können. Leider sind aber diese Deformationsschwingungen für die entsprechenden Organogermyl-, Stannyl- und Plumbylamine nicht beobachtbar. In der Normalkoordinatenanalyse (Kap. 4.5.3) für das tertiäre Organoplumbylamin wurden beide Schwingungen mit gleicher Frequenz (58 cm^{-1}) berechnet.

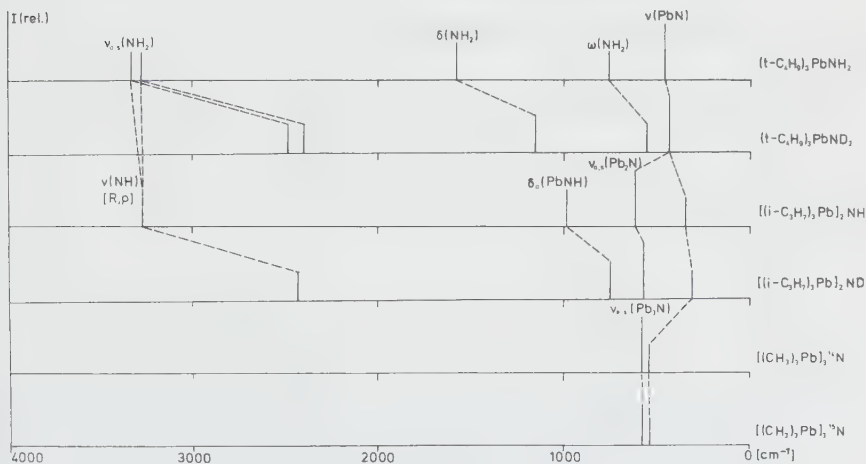


Abb. 4.21: Strichspektrum der Schwingungen der inneren Gerüste von Organoplumbylaminen.

In der Abb. 4.21 sind in Form eines Strichspektrums alle Schwingungen der inneren Gerüste, der im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Organoplumbylamine, dargestellt. Im Kap. 7 sind die absoluten Schwingungsamplituden, der nach der Normalkoordinatenanalyse berechneten Normalschwingungen der inneren Gerüste, zeichnerisch dargestellt.

4.5.2 Zuordnungstabelle

In der Tabelle 4.19 sind die Frequenzwerte in cm^{-1} für die Schwingungen von $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$ zusammengestellt. Die Abkürzungen zur Kennzeichnung der relativen Intensitäten entsprechen denen in Kap. 4.1.3.

Tabelle 4.19: Frequenztafel von $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$

Schwingung	IR	Raman
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3021 s	3018 w
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2920 m	2924 s
$2 \cdot \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2281 m	-
$2 \cdot \rho(\text{CH}_3)$	1630 vw	-
	1601 vw	-
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1390 w	-
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1160 m	1156 w
	1145 m	1136 w
$\rho(\text{CH}_3)$	765 vs	770 w
	645 w	-

Schwingung	IR	Raman
$\nu_{as}(\text{Pb}_3\text{N})$	590 vs	593 vw
$\nu_{as}(\text{Pb}_2\text{O})$	565 vs	-
$\nu_s(\text{Pb}_3\text{N})$	545 m	541 w
$\nu(\text{PbO})$	490 m	-
$\nu(\text{PbC})$	470 s	473 m
$\nu(\text{PbC})$	448 w sh	447 w
$\delta(\text{CPbN})$	-	214 m
$\delta(\text{CPbN})$	-	150 w
$\delta(\text{PbC}_3)$	-	100 w sh

Aufnahmebedingungen:

IR-Spektrum: Tieftemperatur-Küvette mit CsJ-Fenster, durch Kryostaten wurde die Aufnahmetemperatur eingestellt. Lösungsmittel: Nujol-Verreibung bzw. Hexafluorbenzol

Raman-Spektrum: KBr-Einbettung mit Tieftemperatur-Küvette (Kap. 8.1.7). Polarisationsmessungen konnten infolge Zersetzung der Probe nicht vermessen werden.

4.5.3 Normalkoordinatenanalyse

Auf Grund der bereits in Kap. 4.5.1 dargestellten Ergebnisse, sollte sich das tertiäre Organoplumbylamin $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$ durch C_{3v} -Symmetrie mit einer dreizähligen Drehachse durch das

Stickstoffatom und drei Spiegelebenen, je senkrecht zur Pb-N-Bindung beschreiben lassen. In der Abb. 4.22 ist das entsprechende Molekülmodell sowie die Kraftkonstantenmatrix in inneren Koordinaten dargestellt.

Die Bindungsabstände entsprechen denen, die in Kap. 4.3.1 für das C_3PbNH_2 -Modell herangezogen wurden. Alle Winkel wurden tetraederförmig angenommen. Zur Beschreibung des Kraftfeldes wurden 26 Kraftkonstanten (5 Diagonal- und 21 Wechselwirkungs-Kraftkonstanten) eingeführt. Zu Beginn der Rechnung wurden die Werte aus der Normalkoordinatenanalyse vom primären Organo-plumbylamin (Kap. 4.3.2) übernommen und entsprechend den Regeln aus Kap. 4.2.1 variiert.

Für das Molekülmodell $(C_3Pb)_3N$ sind $3N-6 = 33$ Normalschwingungen zu erwarten, die sich wie folgt auf die Schwingungsrassen verteilen: $A_1 = 7$ (a, p); $A_2 = 4$ (ia, ia); $E = 11$ (a, dp).

Die Symmetriekoordinaten für die Rassen A_1 und E sind in der Tabelle 4.20 in kartesischen Koordinaten aufgeführt, dabei sind die Atome entsprechend dem Modell der Abb. 4.22 nummeriert worden.

Diskussion der Ergebnisse

In der Tabelle 4.21 sind die Kraftkonstanten aufgeführt, mit denen die Frequenzen in der Tabelle 4.22 berechnet wurden. An Hand der Potentialenergieverteilung fällt auf, daß die Forderungen nach charakteristischen Normalschwingungen mit nur geringen Wechselwirkungsanteilen nicht immer erfüllt werden konnten.

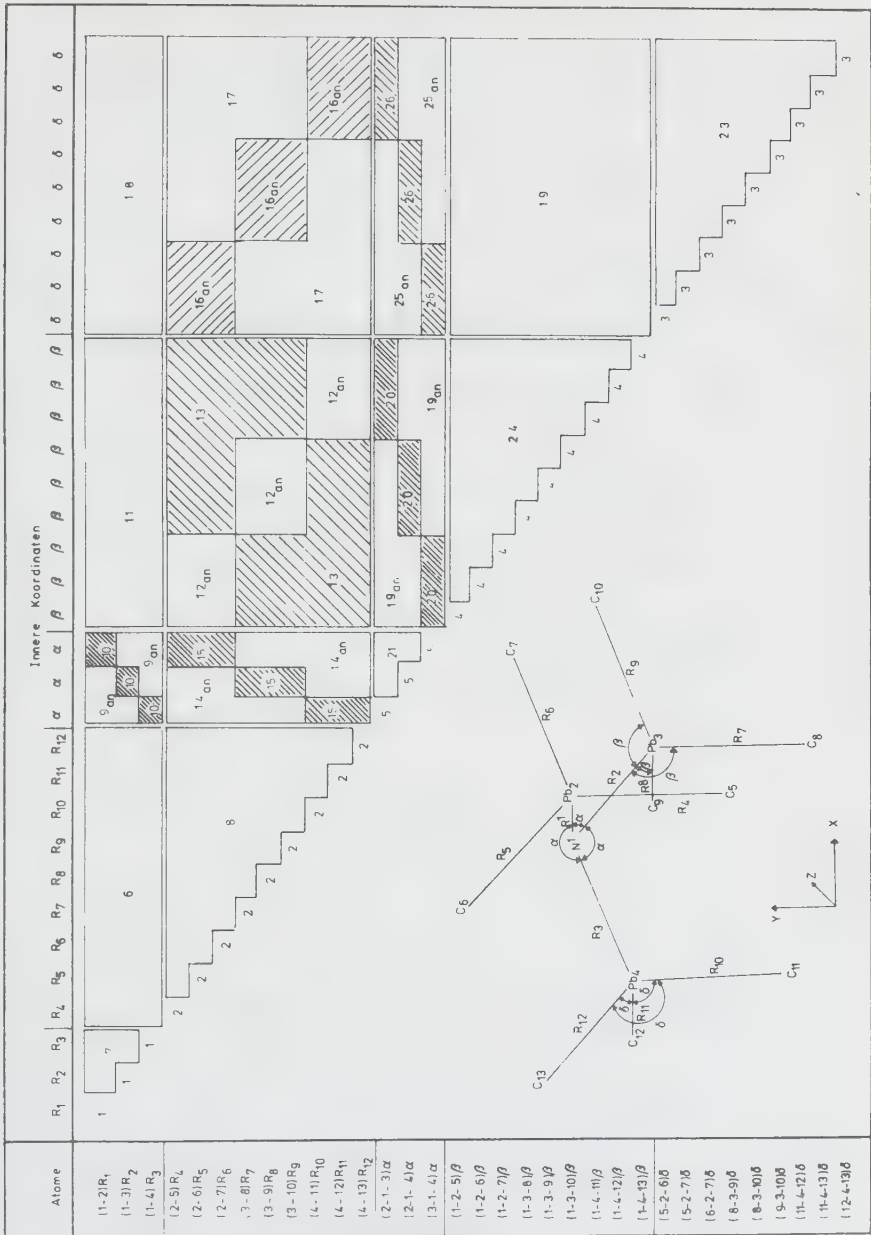


Abb. 4.22: Molekülmodell und innere Koordinaten für das
Modell (C₃Pb)₃N

Rasse	Symmetriekoordinaten
A_1	$S_1 = y_1 \quad S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(y_2 + y_3 + y_4) \quad S_4 = \frac{1}{\sqrt{5}}(y_5 + y_8 + y_{11})$ $S_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(z_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} x_3 - \frac{1}{2} z_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} x_4 - \frac{1}{2} z_4)$ $S_5 = \frac{1}{\sqrt{3}}(z_5 + \frac{\sqrt{3}}{2} x_8 - \frac{1}{2} z_8 - \frac{\sqrt{3}}{2} x_{11} - \frac{1}{2} z_{11})$ $S_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}[x_6 + (-\frac{1}{2} x_{10} - \frac{\sqrt{3}}{2} z_{10}) + (\frac{\sqrt{3}}{2} z_{13} - \frac{1}{2} x_{13}) - x_7 +$ $(\frac{1}{2} x_9 + \frac{\sqrt{3}}{2} z_9) + (\frac{1}{2} x_{12} - \frac{\sqrt{3}}{2} z_{12})]$ $S_7 = \frac{1}{\sqrt{6}}(y_6 + y_{10} + y_{13} + y_7 + y_9 + y_{12})$ $S_8 = \frac{1}{\sqrt{6}}[z_6 + (\frac{\sqrt{3}}{2} x_8 - \frac{1}{2} z_8) + (-\frac{\sqrt{3}}{2} x_{11} - \frac{1}{2} z_{11}) + z_7 +$ $(\frac{\sqrt{3}}{2} x_9 - \frac{1}{2} z_9) + (-\frac{\sqrt{3}}{2} x_{12} - \frac{1}{2} z_{12})]$
E	$S_1 = x_1 \quad S_2 = z_1 \quad S_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2y_2 - y_3 - y_4)$ $S_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}[2x_2 + (\frac{1}{2} x_3 + \frac{\sqrt{3}}{2} z_3) + (\frac{1}{2} x_4 - \frac{\sqrt{3}}{2} z_4)]$ $S_4 = \frac{1}{\sqrt{24}}(-3x_3 + \sqrt{3} z_3 - 3x_4 - \sqrt{3} z_4)$ $S_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-y_3 + y_4) \quad S_{11} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2y_5 - y_8 - y_{11})$ $S_7 = \frac{1}{\sqrt{6}}[2z_2 + (-\frac{\sqrt{3}}{2} x_3 + \frac{1}{2} z_3) + (\frac{\sqrt{3}}{2} x_4 + \frac{1}{2} z_4)]$ $S_8 = \frac{1}{\sqrt{24}}(-\sqrt{3} x_3 - 3z_3 + \sqrt{3} x_4 - 3z_4)$ $S_9 = \frac{1}{\sqrt{6}}[(2x_5 + (\frac{1}{2} x_8 + \frac{\sqrt{3}}{2} z_8) + (\frac{1}{2} x_{11} - \frac{\sqrt{3}}{2} z_{11})]$ $S_{10} = \frac{1}{\sqrt{24}}(-3x_8 + \sqrt{3} z_8 - 3x_{11} - \sqrt{3} z_{11})$

Rasse	Symmetriekoordinaten
E	$S_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (3 y_8 - 3 y_{11}) \quad S_{17} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 y_6 - y_{10} - y_{13})$
	$S_{13} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2 z_5 + (-\frac{\sqrt{3}}{2} x_8 + \frac{1}{2} z_8) + (\frac{\sqrt{3}}{2} x_{11} + \frac{1}{2} z_{11})]$
	$S_{14} = \frac{1}{\sqrt{24}} (-\sqrt{3} x_8 - 3 z_8 + \sqrt{3} x_{11} - 3 z_{11})$
	$S_{15} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2 x_6 + (\frac{1}{2} x_{10} + \frac{\sqrt{3}}{2} z_{10}) + (\frac{1}{2} x_{13} - \frac{\sqrt{3}}{2} z_{13})]$
	$S_{16} = \frac{1}{\sqrt{24}} (-3 x_{10} + \sqrt{3} z_{10} - 3 x_{13} - \sqrt{3} z_{13})$
	$S_{18} = \frac{1}{\sqrt{2}} (3 y_{10} - 3 y_{13}) \quad S_{23} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2 y_7 - y_9 - y_{12})$
	$S_{19} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2 z_6 + (-\frac{\sqrt{3}}{2} x_{10} + \frac{1}{2} z_{10}) + (\frac{\sqrt{3}}{2} x_{13} + \frac{1}{2} z_{13})]$
	$S_{20} = \frac{1}{\sqrt{24}} (-\sqrt{3} x_{10} - 3 z_{10} + \sqrt{3} x_{13} - 3 z_{13})$
	$S_{21} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2 x_7 + (\frac{1}{2} x_9 + \frac{\sqrt{3}}{2} z_9) + (\frac{1}{2} x_{12} - \frac{\sqrt{3}}{2} z_{12})]$
	$S_{22} = \frac{1}{\sqrt{24}} (-3 x_9 + \sqrt{3} z_9 - 3 x_{12} - \sqrt{3} z_{12})$
	$S_{24} = \frac{1}{\sqrt{2}} (3 y_9 - 3 y_{12})$
	$S_{25} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2 z_7 + (-\frac{\sqrt{3}}{2} x_9 + \frac{1}{2} z_9) + (\frac{\sqrt{3}}{2} x_{12} + \frac{1}{2} z_{12})]$
	$S_{26} = \frac{1}{\sqrt{24}} (-\sqrt{3} x_9 - 3 z_9 + \sqrt{3} x_{12} - 3 z_{12})$

Tabelle 4.20: Symmetriekoordinaten für das Molekülgerüst
(C₅Pb)₅N (Rassen A₁ und E)

Kraftkonstante $(C_3Pb)_3N$ §)		Kraftkonstante $(C_3Pb)_3N$ §)	
Diagonal		Wechselwirkung	
$f_1(\nu(PbN))$ 1)	1,95	(Bindung/Bindung) 3)	
$f_2(\nu(PbC))$	1,71	$f_6(\nu(PbN)/\nu(PbC))$	0,05
$f_3(\delta(Pb_2C))$ 2)	0,30	$f_7(\nu(PbN)/\nu(PbN))$	0,15
$f_4(\delta(NPbC))$	0,60	$f_8(\nu(PbC)/\nu(PbC))$	0,10
$f_5(\delta(Pb_2N))$	0,80	(Bindung/Winkel) 4)	
Wechselwirkung		$f_9(\nu(PbN)/\delta(Pb_2N))$ a)	-0,05
		$f_{10}(\nu(PbN)/\delta(Pb_2N))$ b)	-0,30
(Winkel/Winkel) 5)		$f_{11}(\nu(PbN)/\delta(NPbC))$	0,0
$f_{19}(\delta(Pb_2N)/\delta(NPbC))$ a)	0,0	$f_{12}(\nu(PbC)/\delta(NPbC))$ a)	0,0
$f_{20}(\delta(Pb_2N)/\delta(NPbC))$ b)	0,0	$f_{13}(\nu(PbC)/\delta(NPbC))$ b)	0,0
$f_{21}(\delta(Pb_2N)/\delta(Pb_2N))$	0,06	$f_{14}(\nu(PbC)/\delta(Pb_2N))$ a)	0,0
$f_{22}(\delta(NPbC)/\delta(Pb_2C))$	-0,10	$f_{15}(\nu(PbC)/\delta(Pb_2N))$ b)	0,0
$f_{23}(\delta(Pb_2C)/\delta(Pb_2C))$	0,05	$f_{16}(\nu(PbC)/\delta(Pb_2C))$ a)	0,0
$f_{24}(\delta(NPbC)/\delta(NPbC))$	-0,08	$f_{17}(\nu(PbC)/\delta(Pb_2C))$ b)	0,0
$f_{25}(\delta(Pb_2N)/\delta(Pb_2C))$ a)	0,0	$f_{18}(\nu(PbN)/\delta(Pb_2C))$	0,0
$f_{26}(\delta(Pb_2N)/\delta(Pb_2C))$ b)	0,0		

a) anliegend

b) gegenüberliegend

§) Dimensionen der Kraftkonstanten:

1. Valenz: $[mdyn/\text{\AA}] (10^2 \text{ Nm}^{-1})$

2. Deformation: $[mdyn \text{\AA}](10^{-18} \text{ Nm})$

3. Valenz/Valenz: $[mdyn/\text{\AA}]$
 (10^2 Nm^{-1})

4. Valenz/Deformation:
 $[mdyn](10^{-8} \text{ N})$

5. Deformation/Deformation:
 $[mdyn \text{\AA}](10^{-8} \text{ Nm})$

Die Winkel sind in Radian angegeben.

Tabelle 4.21: Kraftkonstanten des Molekülgerüsts $(C_3Pb)_3N$
von $[(CH_3)_3Pb]_3N$

Rasse Schwingung	Frequenz [cm ⁻¹], beob.		Frequenz [cm ⁻¹] ber.	Potentialenergieverteilung [%]
	IR	Ra		
ν_1	545	-	543	$f_1(29)+f_4(25)+f_5(19)+f_{10}(11)$
ν_2	470	473	470	$f_2(90)+f_8(10)$
ν_3	448	447	446	$f_2(105)-f_8(6)$
ν_4	-	214	212	$f_4(42)+f_3(19)+f_{22}(39)-f_{24}(10)$
ν_5	-	150	141	$f_4(31)+f_3(59)+f_1(11)-f_{23}(10)$
ν_6	-	100	120	$f_3(60)+f_4(25)+f_1(20)-f_{23}(10)$
ν_7	-	-	58	$f_5(72)+f_1(31)-f_{10}(23)+f_{18}(11)$
ν_8	592	-	593	$f_1(93)+f_4(13)+f_5(16)-f_7(7)-f_{10}(19)$
ν_9	470	473	470	$f_2(90)+f_8(10)$
ν_{10}	448	447	447	$f_2(106)-f_8(6)$
ν_{11}	-	-	447	$f_2(106)-f_8(6)$
ν_{12}	-	210	209	$f_4(42)+f_3(20)+f_{22}(40)-f_{24}(10)$
ν_{13}	-	150	149	$f_4(64)+f_3(32)-f_{23}(5)+f_{24}(9)$
ν_{14}	-	-	145	$f_4(48)+f_3(41)+f_1(12)-f_{23}(6)$
ν_{15}	-	100	125	$f_3(81)+f_4(18)-f_{23}(13)$
ν_{16}	-	-	121	$f_3(83)+f_4(25)-f_{23}(14)$
ν_{17}	-	-	58	$f_5(90)+f_4(7)-f_{21}(7)$

Tabelle 4.22 Schwingungsfrequenzen und Potentialenergieverteilung des Molekülgerüsts $(C_3Pb)_3^N$ von $[(CH_3)_3Pb]_3^N$

So koppelt $\nu_s(\text{Pb}_3\text{N})(\text{A}_1)$ sehr stark mit der $\delta(\text{CPbN})$ -Rockingschwingung (25 % Anteil). Gleichzeitig hat die Wechselwirkung zwischen beiden Schwingungen mit $-0,3$ mdyn den höchsten Wert für eine Nebendiagonalkraftkonstante und trägt noch 10 % zur Gesamtenergie von $\nu_s(\text{Pb}_3\text{N})(\text{A}_1)$ bei.

Weiterhin muß $f_7(\nu(\text{PbN})/\nu(\text{PbN}))$ mit $0,15$ mdyn/Å berücksichtigt werden. In den tertiären Organometallaminen von Germanium und Zinn hat diese Kraftkonstante die Werte $0,42$ und $0,32$. Wie Götze⁴⁵⁾ ausführlich diskutiert, sollte diese Kraftkonstante bei pyramidalen Anordnung den Wert 0 annehmen, während bei Vergrößerung des MeNMe -Winkels des inneren Me_3N -Gerüsts sie stark positiv wird. Daraus läßt sich für das tertiäre Organoplumbylamin aus dem Vergleich von f_7 mit den homologen Germyl- und Stannylaminen ein kleinerer MeNMe -Winkel und damit gleichbedeutend ein größerer Pyramidenhöhenwinkel fordern.

Ein Vergleich der $f_1(\nu(\text{PbN})$ -Valenzkraftkonstanten mit den entsprechenden Kraftkonstanten für das primäre und sekundäre Organoplumbylamin zeigt, daß f_1 für alle drei Amintypen mit $1,95$ mdyn/Å berechnet wird.

5. Nucleophilie und Basizität von Organometallaminen der

IV. Hauptgruppe im System CDCl_3 /Organometallamin

5.1. Einführende Betrachtungen zu Basizitätsuntersuchungen in

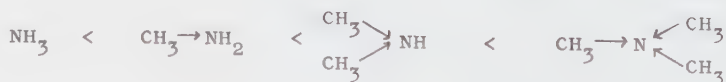
CDCl_3 /Amin Systemen

Abel und Mitarbeiter⁵⁵⁾ haben die relativen Basizitäten von organometallischen Äthern, Aminen und Sulfiden untersucht. Als Maß für die Donoreigenschaften des O, N oder S wurden hierbei die Frequenzverschiebungen der $\nu(\text{CD})$ -Valenzschwingung von Deuterochloroform ausgewertet. Durch elektronische Wechselwirkung ($\text{C-D} \cdots \text{B}$) mit der Base B wird die C-D-Bindung geschwächt und dadurch die Absorptionsfrequenz der $\nu(\text{CD})$ -Valenzschwingung langwellig verschoben. Die Differenz $\Delta\nu$ zwischen der freien und der assoziierten $\nu(\text{CD})$ ist proportional zur relativen Basizität des Amins. Ein großer Vorteil für die Verwendung von CDCl_3 als Referenz-Säure ist darin zu sehen, daß der $\nu(\text{CD})$ -Valenzschwingungsbereich bei etwa 2250 cm^{-1} frei von Absorptionsbanden der zu untersuchenden Amine ist. Hinzu kommt, daß die Haloforme starke 1:1 Komplexe mit organischen Basen bilden.

Eine weitere Möglichkeit, Basizitäten von Amins systemen IR-spektroskopisch zu bestimmen, bietet die Untersuchung der NH_2 - und NH -Valenzschwingungen von Organometallaminen. Diese Untersuchungen sind aber fast ausschließlich auf primäre Amine beschränkt, da schon bei sekundären Organometallaminen die charakteristische NH -Valenzschwingung auf Grund ihrer geringen

Intensität zum Teil nicht mehr beobachtet wird. Da bei den tertiären Aminen naturgemäß keine NH-Valenzschwingungen auftreten können, ist es in diesen Systemen sehr stark erschwert, durch das IR-Spektrum zu Aussagen über die Basizität zu gelangen. Aber auch durch Überlagerungen von Absorptionsbanden im NH_2 -Valenzschwingungsbereich ist es sehr problematisch, eine Aussage über die Basizität von primären Aminen zu machen. Am Beispiel der in (Kap. 4.1.1.) dargestellten Fermiresonanz zwischen der 1.Oberschwingung $2 \delta_s(\text{NH}_2)$, deren Grundschiwingung bei 1590 cm^{-1} beobachtet wird, und der $\nu_s(\text{NH}_2)$ -Valenzschwingung, deren Lage kurzweilig verschoben wird, läßt sich deutlich die Problematik von Basizitäts-Untersuchungen in NH_2 -Valenzschwingungsbereich erkennen. Hinzu kommt, daß sterische Wechselwirkungen zwischen Aminsysteimen großen Einfluß auf die Lage der Assoziatbanden im NH_2 -Valenzschwingungsbereich nehmen werden. Dagegen kann das Deuteriumatom der Bezugssubstanz CDCl_3 auch stabile Komplexe mit Aminen bilden, an denen raumerfüllende Gruppen die Komplexbildung mit anderen Protonen-Donor-Molekülen erschweren.

Es darf nicht unberücksichtigt bleiben, daß die Basenstärke nicht nur vom induktiven Effekt der Liganden und ihrer Fähigkeit, Ladung vom Stickstoffatom durch (p-p) π - oder (p-d) π -Rückbindung abzuführen, abhängt. In wässrigen Lösungen hängt die Basizität stark von der Solvation des protonierten Aminkations ab. Wie Sykes³⁹⁾ ausführlich darstellt, nimmt der +I-Effekt in der Reihe der Amine wie folgt zu:



Gleichzeitig sollte sich in derselben Reihenfolge die Basizität, ausgedrückt durch den pK_a -Wert, durch die höhere Elektronendichte am Stickstoffatom vergrößern. Erwartungsgemäß findet man einen starken Anstieg des pK_a -Wertes von 9,25 beim NH_3 auf 10,64 für das Methylamin. Die Substitution einer zweiten Methylgruppe jedoch bringt beim Diethylamin nur noch einen geringen Anstieg auf 10,77, während zum Triethylamin der pK_a -Wert auf 9,80 deutlich abfällt. Die Ursache für dieses Verhalten, das im Gegensatz zur Vergrößerung der Elektronendichte am Stickstoff steht, wird von Brown^{56,57)} mit "B-strain" beschrieben, einer Spannung der normalen Bindung durch sterisch hindernde Gruppen. So sollte die Raumerfüllung der drei Methylgruppen im Triethylamin den CNC-Winkel über den Tetraeder-Winkel aufweiten, so daß die Anlage eines Protons an das freie Elektronenpaar des Stickstoffs, die den Winkel auf den Tetraeder-Wert verkleinern würde, behindert wird. Gleichzeitig wird aber auch die Stabilisierung des protonierten Amin-Kations mit zunehmender Substituentenzahl vom primären bis zum tertiären Amin hin schwieriger. Im Gegensatz zur wässrigen Lösung wird der Gang der Basizitäten in Chlorbenzol erwartungsgemäß allein durch den +I-Effekt bestimmt, wie die folgende Reihe der n-Butylamine zeigt:

$n-C_4H_9NH_2$	<	$(n-C_4H_9)_2NH$	<	$(n-C_4H_9)_3N$
pK_a : 10,61		11,28		9,97
(in wässrigen Lösungen)				

Die pK_a -Werte für wässrige Lösungen lassen deutlich den Einfluß der Solvation erkennen, so daß das tertiäre Amin die schwächste Base der Reihe in Wasser ist³⁹⁾.

Man muß daher im folgenden beachten, daß die hier ermittelten

pK_a -Werte sich ausschließlich auf das System $CDCl_3$ /Organometallamin beziehen und nicht einfach auf wässrige Systeme übertragbar sein können. Auf Grund der Hydrolyse-Empfindlichkeit der Organometallamine stellen jedoch die Basizitäts-Untersuchungen in $CDCl_3$ eine Möglichkeit dar, quantitative Aussagen über die Nucleophilie dieser Verbindungsklasse zu machen.

Für eine Reihe von Aminen wurde die Differenz $\Delta\nu$ zwischen der freien und der assoziierten $\nu(CD)$ -Valenzschwingung in Deuteriochloroform und in Deuterobromoform vermessen⁵⁸⁾. In der Tabelle 5.1 sind die erhaltenen $\Delta\nu(CD)$ dargestellt, denen aus der Literatur⁵⁹⁾ pK_a -Werte zugeordnet wurden, die für wässrige Lösungen bestimmt wurden.

Verbindung	Nr.	$\Delta\nu(CDCl_3)$	$\Delta\nu(CDBr_3)$	$\Delta(\Delta\nu)$	pK_c
			[cm^{-1}]		
Cyclohexylamin	1	55	70	15	10,66
Butyl-(2)-amin	2	53	70	17	10,56
t-Butylamin	3	58	77	19	10,68
n-Propylamin	4	48	65	17	10,71
Benzylamin	5	40	62	22	9,55
2-Phenylethylamin	6	45	65	20	9,85
1-Phenylethylamin	7	40	58	18	9,08
Diethylamin	8	67	87	20	10,49
Triethylamin	9	84	99	15	11,01
Anilin	10	ca.4	ca.5	-	4,63
Pyridin	11	28	36	8	5,25

Tabelle: 5.1: Frequenzdifferenzen $\Delta\nu$ für aliphatische und aromatische Amine in $CDCl_3$ und $CDBr_3$

Bemerkenswert ist, daß das Anilin als primäres Amin mit einem pK_a -Wert von 4,63 eine erheblich geringere Basizität hat als die übrigen primären Amine aus der Reihe der aliphatischen Amine. Durch die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit den delokalisierten π -Orbitalen des aromatischen Kernes, wird die Elektronendichte am Stickstoff stark verringert. Diese Mesomerie-Stabilisierung würde bei einer Protonenanlagerung am Stickstoff aufgehoben werden, so daß das entstehende Amin-Kation eine höhere Energie als das Anilin selbst hätte. Hinzukommt, daß auch Wasserstoffbrückenbindungen zum Aromaten ausgebildet werden können, wie Untersuchungen von Huggins und Pimentel⁶⁰⁾ ergeben haben. So konnte eine Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ (CD) von 5 cm^{-1} beobachtet werden. Tamres konnte kalorimetrisch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum Aromaten in Form von 1:1-Komplexen für CHCl_3 bestätigen⁶¹⁾. Aus diesen Gründen wurde Anilin nicht für eine Korrelation der Frequenzdifferenzen mit den aus den wässrigen Lösungen ermittelten pK_a -Werten herangezogen. Es ist auch nicht zu erwarten, daß die Organometallamine ähnlich mesomeriestabilisierte Systeme aufbauen können, wie sie im Fall des Anilins beobachtet werden. Es kann aber erwartet werden, daß die (p-d) π -Rückbindungseffekte, die eine Verminderung der Elektronendichte am Stickstoff und damit gleichzeitig die Abnahme der Basizität bewirken, sich aus einem verminderten $\Delta\nu$ (CD)-Wert erkennen lassen.

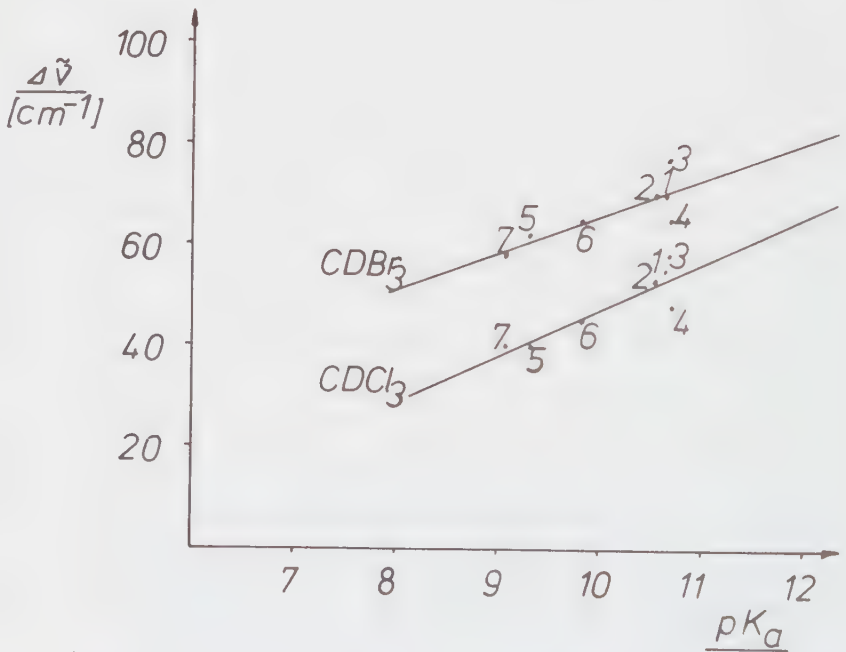
In der Abb. 5.1 ist die Funktion $\Delta\nu$ (CD) = f(pK_a) in den Systemen CDCl_3 und CDBr_3 /Amin für eine Reihe von primären Aminen dargestellt. Für das System primäres Amin/ CDCl_3 lautet die Funktion der Ausgleichsgeraden:

$$\Delta\nu = 9,22\text{ }pK_a - 44,92 \quad (5.1)$$

Abb. 5.1

Verschiebung der $\nu(\text{CD})$ -Bande

durch Amine



1 Cyclohexylamin

2 Butyl-(2)-amin

3 t-Butylamin

4 n-Propylamin

5 Benzylamin

6 2-Phenylethylamin

7 1-Phenylethylamin

Für den Korrelationskoeffizienten wurde 0,898 berechnet bei einer Reststreuung von $3,4 \text{ cm}^{-1}$. Für das System primäres Amin/CDBr₃ gehorchte die Ausgleichsgerade der Funktion:

$$\Delta_{\nu} = 7,23 \text{ pK}_a - 6,53 \quad (5.2)$$

mit dem Korrelationskoeffizienten 0,815 und der Reststreuung von $3,9 \text{ cm}^{-1}$. Es fällt auf, daß die Korrelation der Messwerte mit dem nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Ausgleichsgeraden nicht optimal ist. Die Ursache liegt vermutlich nicht in statistischen Streuungen der Messwerte, da in beiden Systemen das t-Butyl- und das n-Propylamin gleiche Abstände von der Ausgleichsgeraden zeigen. Vermutlich spielen hier unterschiedliche sterische Effekte eine wichtige Rolle. Man kann in Abb. 5.1 deutlich erkennen, daß beide Ausgleichsgeraden parallel zu einander liegen. Ein Vergleich der Regressionskoeffizienten nach dem t-Test ergibt keinen Unterschied beider Koeffizienten auf dem 95%-Niveau. Die Differenz $\Delta_{\nu}(\text{CD})$ ist in Deuterobromoform stets größer als im Deuteriochloroform. Da beim Übergang vom CDCl₃ zum CDBr₃ die C-Hal-Bindung von 177 pm auf 194 pm gedehnt wird, kann das Deuteriumatom im Bromoform ohne sterische Beeinträchtigung durch die Bromatome einen stabileren Komplex zum Amin ausbilden.

5.2. $\nu(\text{C-D})$ -Frequenzverschiebungen von Organobleiverbindungen im System CDCl₃

Für eine Reihe von Organobleiverbindungen, die in dieser Arbeit dargestellt wurden, konnten die Frequenzdifferenzen $\Delta_{\nu}(\text{CD})$ zwi-

schen $\nu(\text{CD})_{\text{frei}}$ und $\nu(\text{CD})_{\text{ass}}$ in Mischungen mit CDCl_3 schwingungsspektroskopisch gemessen werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.2 zusammengestellt worden.

Verbindung	$\Delta\nu(\text{CDCl}_3) [\text{cm}^{-1}]$	pK_a
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$	98	15,51
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbOH}$	72	12,68
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$	18	6,83
$[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$	88	14,42
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbOH}$	63	11,72
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$	13	6,28
$[(\text{Neopentyl})_3\text{Pb}]_2\text{NH}$	87	14,31
$(\text{Neopentyl})_3\text{PbOH}$	55	10,84
$(\text{Neopentyl})_3\text{PbCl}$	7	5,63
$[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$	90	14,64
$(\text{CH}_3)_3\text{PbOH}$	45	9,75
$(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$	12	6,17

Tabelle 5.2: Frequenzdifferenz $\Delta\nu(\text{CD})$ im System Organometall-
verbindung/ CDCl_3

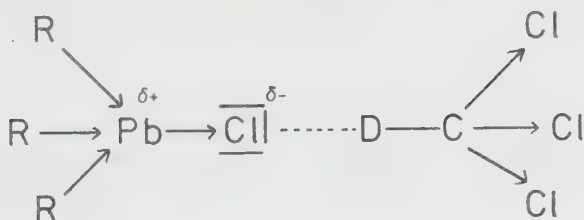
Die in der Tabelle 5.2 aufgezeichneten pK_a -Werte sind mit der aus (5.1) umgeformten Geradengleichung

$$\text{pK}_a = 0,1085\Delta\nu + 4,872 \quad (5.3)$$

berechnet worden.

Bei der Durchsicht der Tabelle 5.2 fällt auf, daß neben den Organometallaminen auch die entsprechenden Hydroxide sehr starke Basen sind. Auch die Triorganobleihalogenide bilden Assoziate zum CDCl_3 aus, die durch die entsprechende Frequenzverschiebung

$\Delta\nu$ beobachtet werden.



Smith⁶²⁾ beschreibt die Eigenschaften der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen zur Ausbildung von Wasserstoff-Brücken-Bindungen. Die C-Halogen-Bindungen sind sehr polar, das Halogenatom am negativen Ende des Dipols wirkt dabei als Protonenakzeptor. Die Assoziate sind aber sehr schwach und werden durch die Einführung anderer Elektronendonatoratome als den Halogeniden sehr schnell gespalten. In der Reihe der Organometallhalogenide werden jedoch pK_a -Werte für die Stärke der Assoziatbildung berechnet, die sogar den pK_a -Wert der organischen Base Pyridin ($pK_a = 5,25$) übertreffen. Eine Erklärung dafür sollten stärkere ionische Bindungsanteile in den Blei-Halogen-Bindungen der Organobleihalogenide liefern (siehe Kap. 6), so daß durch elektrostatische Wechselwirkung die C-D-Bindung des CDCl_3 zusätzlich geschwächt wird. Man sollte erwarten, da die Basizität in der Reihe der Halogenide vom Chlor über Brom zum Jod hin sinkt, daß die Organobleichloride die größte Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ im System CDCl_3 zeigen. Man beobachtet jedoch folgenden Verlauf:



Auf Grund der unterschiedlich starken sterischen Hinderung durch die Alkyl-Gruppen am Bleiatom läßt sich jedoch hier nicht der Einfluß der Halogensubstitution auf die Basizität isoliert betrachten.

5.3. Reaktionskinetische Beobachtungen im System Organoplumbylamin/ CDCl_3

In Abb. 5.2 sind die IR-Spektren der t-Butylbleiverbindungen in CDCl_3 im Bereich der $\nu(\text{CD})$ -Valenzschwingung exemplarisch dargestellt worden.

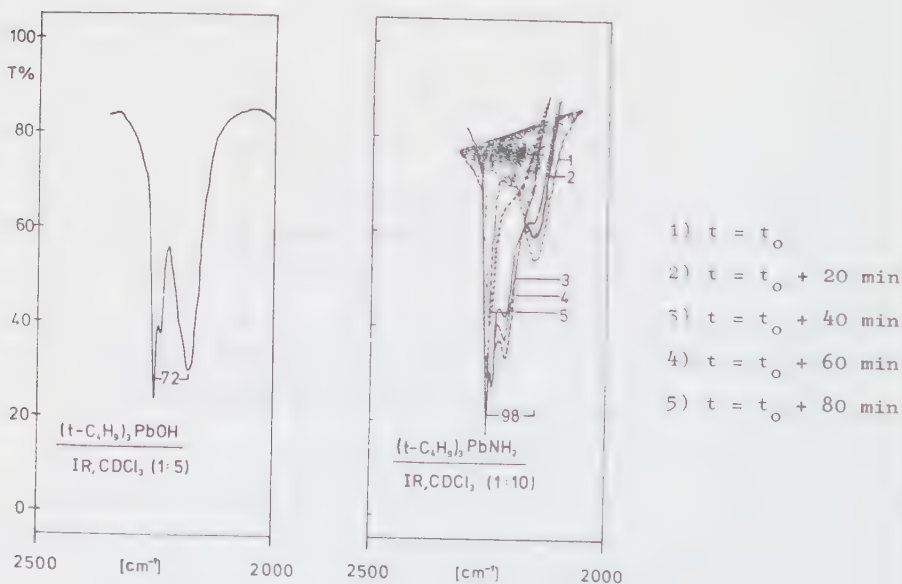
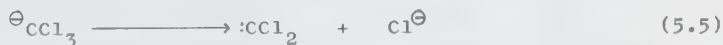


Abb. 5.2: IR-Spektrum von Tri-t-butylplumbylamin und Tri-t-butylbleihydroxid in CDCl_3 -Lösungen im $\nu(\text{CD})$ -Valenzschwingungsbereich

Aus Abb. 5.2 geht hervor, daß die Assoziatmoleküle aus $(t-C_4H_9)_3PbNH_2$ und $CDCl_3$, dargestellt durch die Assoziatbande $\nu(CD)_{ass.}$ bei 2152 cm^{-1} unter Ausbildung einer neuen Bande bei 2215 cm^{-1} mit der Zeit abreagierten. In der Abb. 5.2 ist der zeitliche Verlauf der Registrierung des IR-Spektrums dargestellt, zwischen den einzelnen Aufnahmen von 1 bis 5 lagen jeweils 20 Minuten. Nach 1 h verschwindet aber auch die intermediär gebildete Absorptionsbande bei 2215 cm^{-1} und es bildet sich schließlich eine Bande bei 2235 cm^{-1} . Hieraus schlußfolgernd muß das Organoplumbylamin mit dem Lösungsmittel Deuteriochloroform reagieren. So konnte auch an Hand von NMR-Spektren (siehe Kap. 6.2) eine Reaktion des Amins mit $CDCl_3$ verfolgt werden. Aus beiden spektroskopischen Methoden läßt sich als Reaktionsmechanismus eine α -Eliminierung des $CDCl_3$ diskutieren, mit anschließender Carbenbildung:

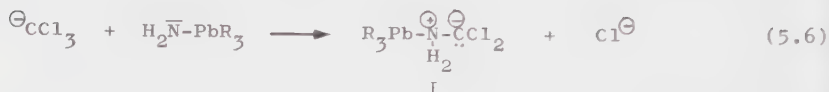


Durch die elektronenanziehende Wirkung der Chloratome wird die Acidität des Deuteriums im $CDCl_3$ stark erhöht, so daß das freie Elektronenpaar am Stickstoff nucleophil am Deuterium und nicht am C-Atom angreift. Das so gebildete Carbanion kann unter Eliminierung eines Chloridions weiter zum Dichlorcarben reagieren.

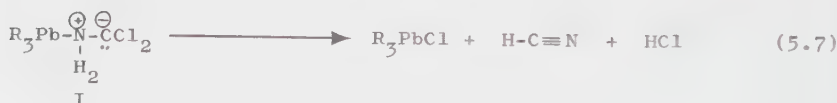


Die Bildung des Dichlorcarbens kann über eine langsame S_N1 -

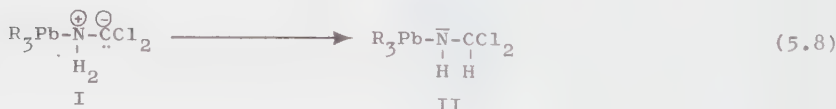
Reaktion erfolgen, oder durch den Einfluß des Amins über eine langsame S_N2 -Reaktion ablaufen.



In einem raschen Folgeschritt kann der Komplex I sich zum Trialkylbleichlorid umlagern.



I kann sich durch eine Protonenübertragung stabilisieren und als Akzeptormolekül auf CDCl_3 wirken.



Die bei 2215 cm^{-1} auftretende Bande wird von uns diesem Zwischenprodukt II zugeordnet, das nach einiger Zeit aber zum Trialkylbleichlorid weiterreagiert, dessen $\nu(\text{CD})_{\text{ass.}}$ bei 2235 cm^{-1} beobachtet werden kann. Die Frequenzdifferenz $\Delta\nu(\text{CD})$ entspricht den Werten, die für die Organoplumbylhalogenide gefunden wurde (siehe Tabelle 5.2). Auch im H-NMR-Spektrum (Kap. 6.2) kann als Endprodukt der Reaktion des Organoplumbylamins mit CDCl_3 eindeutig das entsprechende Halogenid beobachtet werden. Das nach (5.5) entstandene Dichlorcarben kann in einer Reihe von Einschie-

bungs-, Abstraktions- oder Additionsreaktionen weiterreagieren. Die Carben-Reaktionen verlaufen so komplex^{39,63,64}), daß die vollständige Aufklärung des Reaktionsmechanismus einer reaktionskinetischen Arbeit vorbehalten bleiben muß. Diese Carben-Reaktion mit vorgelagerter α -Eliminierung konnte bei allen Organoplumbylaminen beobachtet werden. Der Versuch, auf das Lösungsmittel CDBr_3 auszuweichen war erfolglos; auf Grund der leichteren α -Eliminierung war hier schon beim Mischen der Organoplumbylamine mit CDBr_3 eine spontane Reaktion unter Gasentwicklung zu beobachten.

Es ist noch anzumerken, daß die Schulter bei $\nu(\text{CD})_{\text{frei}}$ im Spektrum des Tri-*t*-butylhydroxids in der Abb. 5.2 auch auf ein R_3PbCl aus einer vorgelagerten Carben-Reaktion hindeutet. Die Reaktion läuft aber bei weitem nicht so heftig ab, wie bei dem *t*-Butylplumbylamin.

5.4. Diskussion der Ergebnisse

Die Tabelle 5.3 gibt eine vergleichende Übersicht über die $\Delta\nu(\text{CD})$ -Werte der primären, sekundären und tertiären Organometallamine der IV.Hauptgruppe.

Verbindung	Me=Si [§]	Me=Ge [§]	$\Delta\nu(\text{C-D}) [\text{cm}^{-1}]$ Me=Sn [§]	Me=Pb ^{&}
R_3MeNH_2	29 R=C ₂ H ₅	53 R=i-C ₃ H ₇	68 R=t-C ₄ H ₉	98 R=t-C ₄ H ₉
$(\text{R}_3\text{Me})_2\text{NH}$	19 R=CH ₃ , C ₂ H ₅	60, 50 R=CH ₃ , n-C ₃ H ₇	72 R=i-C ₃ H ₇	88, 87 R=i-C ₃ H ₇ , Neopentyl
$(\text{R}_3\text{Me})_3\text{N}$	R=O CH ₃	R=O ⁶¹ CH ₃	R=O ²⁵ CH ₃	R=O ²⁰ CH ₃

Tabelle 5.3: $\Delta\nu(\text{CD})$ -Werte für die Organometallamine der IV. Hauptgruppe in Mischungen mit CDCl_3 (§: Ref. 45, & diese Arbeit)

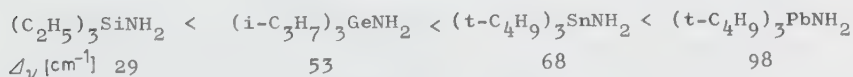
Die $\Delta\nu(\text{CD})$ -Werte der Tabelle 5.3 für Si, Ge, Sn wurden von Götze⁴⁵⁾ übernommen, während die $\Delta\nu(\text{CD})$ -Werte für die Organoplumbylamine dieser Arbeit entstammen. In der Reihe der Silylamine nimmt die Frequenzdifferenz $\Delta\nu$ zwischen $\nu(\text{CD})_{\text{frei}}$ und $\nu(\text{CD})_{\text{ass.}}$ vom primären über das sekundäre zum tertiären Amin stark ab. Mit der Zunahme der Substituentenzahl in derselben Reihenfolge nimmt gleichzeitig der +I-Effekt zu. Dieses Phänomen konkurriert aber gleichzeitig mit der zunehmenden Fähigkeit der Liganden, Ladung vom Stickstoff durch (p-d) π -Rückbindung abzuziehen. Diese Eigenschaft wird zum tertiären Amin hin immer dominierender, so daß das Tris[trimethylsilyl]-amin keine Brückenbindung zum CDCl_3 mehr ausbildet.

Vom Silicium zum Germanium findet man bei allen Aminen eine starke Zunahme der Basizitäten als Folge der nur noch geringen (p-d) π -Rückbindungsanteile. Diese Wechselwirkung ist zweifellos noch vorhanden, da in der Reihe von den primären über die sekundären zu den tertiären Germylaminen die Basizitäten durch die Zunahme des +I-Effektes nur geringfügig zunehmen. Auf Grund der unterschiedlichen sterischen Hinderung der Substituenten läßt sich der Gang der Basizitäten nur ungenau fassen.

Beim Übergang vom Germanium zum Zinn findet man bei allen Aminen einen starken Anstieg der Basizitäten, da hier die (p-d) π -Rückbindungsanteile vollständig fehlen. Dadurch läßt sich auch die ungestörte Zunahme der Basizitäten durch die Zunahme elektronenliefernder Substituenten beim Übergang vom primären zum tertiären Stannylamin beobachten.

Die Organoplumbylamine sind schließlich die stärksten Basen in der Gruppe der Organometallamine der IV.Hauptgruppe. Interes-

santerweise nehmen aber die $\Delta_{\nu}(\text{CD})$ -Werte vom primären zum sekundären Organoplumbylamin hin ab, während sie zum tertiären Amin nur geringfügig von 88 cm^{-1} auf 90 cm^{-1} ansteigen. Hier werden sterische Gründe den Gewinn an Ladung am Stickstoff durch die Zunahme elektronenliefernder Liganden stark beeinflussen. Die Stabilisierung der sekundären und tertiären Organoplumbylamine kann wahrscheinlich als Folge des größeren kovalenten Radius des Bleiatoms, nur durch eine Vergrößerung des Pyramidenhöhenwinkels am Gerüst NHPb_2 und NPb_3 erfolgen. Dadurch wird aber das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom stärker vom Donormolekül CDCl_3 abgeschirmt. Vergleicht man die Frequenzverschiebung $\Delta_{\nu}(\text{CD})$ vom Tri-t-butylstannlyamin mit 68 cm^{-1} mit der entsprechenden des Tri-t-butylplumbylamins von 98 cm^{-1} , so müssen beim Übergang vom Zinn zum Blei zusätzliche Effekte die größere Basizität bewirken. Die Ursache für diesen starken Anstieg in der Basizität muß in ionischen Bindungsanteilen der Pb-N-Bindung gesehen werden. Dieses Ergebnis steht auch im Einklang mit den NMR-Untersuchungen des Kap. 6.2., wo auch ionische Bindungsanteile diskutiert werden. Betrachtet man den Gang der $\Delta_{\nu}(\text{CD})$ -Werte für die primären Organometallamine der IV.Hauptgruppe:



so kann geschlossen werden, daß in dieser Reihe von links nach rechts die Polarität der Me-N-Bindung auf Grund der Abnahme der Elektronegativität des Metallatoms zunehmen wird. Diese Ergebnisse entsprechen somit den in 2.1.1 diskutiertem Gang der Elektronegativitäten nach Pritchard und Skinner²⁰).

6. Zur NMR-Spektroskopie von Organoblei-Verbindungen

6.1. Die ^{207}Pb - ^1H -Spin-Spin-Kopplung

Die NMR-Spektren von Organoblei-Verbindungen wurden in einer Reihe von Veröffentlichungen diskutiert⁶⁶⁻⁶⁹⁾. ^{207}Pb - ^1H -Kopplungen lassen sich ohne besonderen messtechnischen Aufwand untersuchen, da dieses Bleiisotop mit dem Kernspin $1/2$ in einer natürlichen Häufigkeit von 22.6 % auftritt. Gerade diese Kopplungen lassen wichtige Rückschlüsse auf die chemische Struktur der untersuchten Verbindungen zu.

Bei Protonen zeigen die geminalen Kopplungskonstanten mit Werten zwischen -23 und +42 Hz die größten Absolutbeträge für Spin-Spin-Wechselwirkungen, und mit zunehmender Zahl der Bindungen nehmen die Werte für die Kopplungskonstanten ab. Bei der ^{207}Pb - ^1H -Kopplung findet man dagegen von den geminalen zu den vicinalen Kopplungen eine Zunahme der Kopplungskonstanten, die dann aber beim Übergang zu den Fernkopplungen erwartungsgemäß abnimmt. Auch bei ^{19}F - ^{19}F - und ^{19}F - ^1H -Kopplungskonstanten findet man größere Spin-Spin-Kopplungskonstanten als für die entsprechenden Wechselwirkungen von Protonen⁷²⁾. Daher lassen sich die bekannten Gesetzmäßigkeiten der Spin-Spin-Wechselwirkungen von Protonen weder auf ^{207}Pb - ^1H - noch auf ^{19}F - ^1H -Kopplungen übertragen. So wurden für die ^{19}F -Kernresonanzspektroskopie viele experimentelle Hinweise gefunden, die neben der Kopplung über Bindungselektronen auch auf Raumkopplungen hindeuten⁷³⁾. Vermutlich handelt es sich dabei nicht um dipolare Wechselwirkungen zwischen den Kernmomenten, sondern um eine skalare

Spin-Spin-Kopplung. Auch Singh⁷⁵⁾ diskutiert für ^{207}Pb - ^1H -Kopplungen direkte Wechselwirkungen durch den Raum. So beobachtete er in Neopentylplumbyl-Derivaten Fernkopplungen über 4 σ -Bindungen mit Kopplungskonstanten von 8 Hz.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige der dargestellten Verbindungen kernresonanzspektroskopisch vermessen, um aus den ^{207}Pb - ^1H -Kopplungskonstanten zusätzliche Informationen zur Molekülstruktur zu erhalten.

6.2. ^1H -NMR-Spektren von t-Butylblei-Verbindungen

In der Abb. 6.1 ist das ^1H -NMR-Spektrum von Tri-t-butylbleijodid dargestellt. Die Methylprotonen sind chemisch äquivalent und ergeben ein Singulett bei 1,79 ppm (TMS als innerer Standard). In Molekülen mit Pb-Isotopen ^{207}Pb koppeln die Methylprotonen, hier über drei Bindungen hinweg, mit dem Kern ^{207}Pb , so daß dieses Signal zu einem Dublett aufgespalten wird.

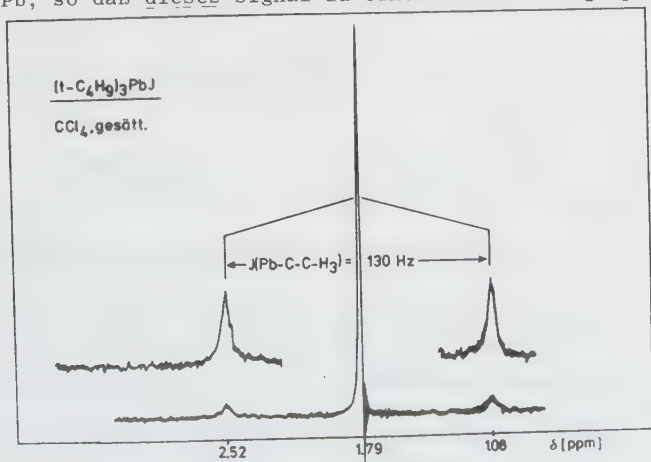


Abb. 6.1 ^1H -NMR-Spektrum von Tri-t-butylbleijodid

Die ^3J -Kopplungskonstante mit 130 Hz zeigt, wie eingangs erwähnt, einen großen Wert für eine vicinale Kopplung im Vergleich zu den entsprechenden Kopplungen in ^1H -NMR-Spektren. In der Tabelle 6.1 sind die gemessenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten in Abhängigkeit vom Lösungsmittel dargestellt. In den unpolaren Lösungsmitteln CCl_4 und CS_2 wird das Resonanzsignal bei tieferem Feld beobachtet als in den aromatischen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	δ [ppm]	^3J [Hz]
CCl_4	1,79	130
CS_2	1,77	130
Benzol	1,64	130
Toluol	1,64	130

Tabelle 6.1: Ergebnisse der ^1H -NMR-Spektren für $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$

Eine ähnliche Beobachtung machten auch Shier und Drago⁶⁶⁾, die den Lösungsmiteleinfluß auf die ^1H -NMR-Spektren von Trimethylbleichlorid untersuchten. Sie stellten fest, daß das $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ als Lewis-Base gegen Donormoleküle wirkt⁶⁷⁾. Dabei werden trigonal bipyramidale Addukte gebildet, mit den drei Methylgruppen in der äquatorialen Ebene, dem Chloratom und dem Donor-Liganden in der vertikalen Achse. Diese These wird durch die Abhängigkeit der $\text{J}(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ -Kopplungskonstanten von den Donor-Eigenschaften des Lösungsmittels bestätigt. Wie jedoch das Tri-*t*-butylbleiiodid zeigt, bleibt die vicinale Kopplung von dieser

Wechselwirkung zum Lösungsmittel im Gegensatz zu der geminalen Kopplung unbeeinflusst. In den weiteren Untersuchungen wurde Benzol trotz seiner Donor-Eigenschaften als Lösungsmittel eingesetzt, da in CCl_4 und CDCl_3 die Lösungen der untersuchten bleiorganischen Verbindungen bei Raumtemperatur sehr unbeständig sind (Zersetzung unter Spaltung der Pb-C-Bindung). In der Abb. 6.2 wird das ^1H -NMR-Spektrum des primären Organo-bleiamins, $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ dargestellt.

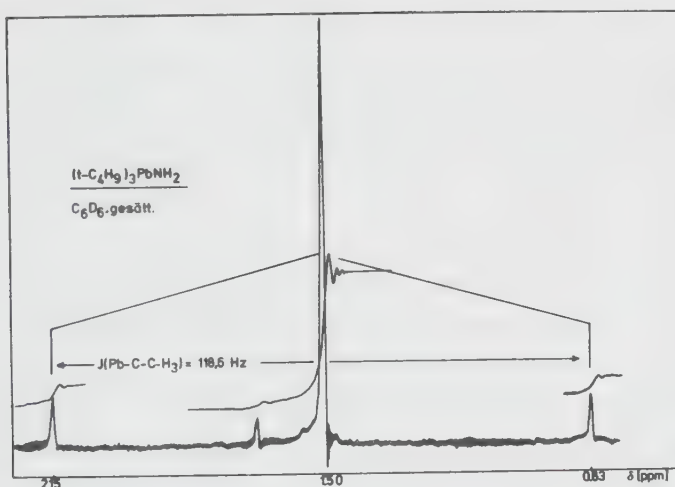


Abb. 6.2: ^1H -NMR-Spektrum von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$

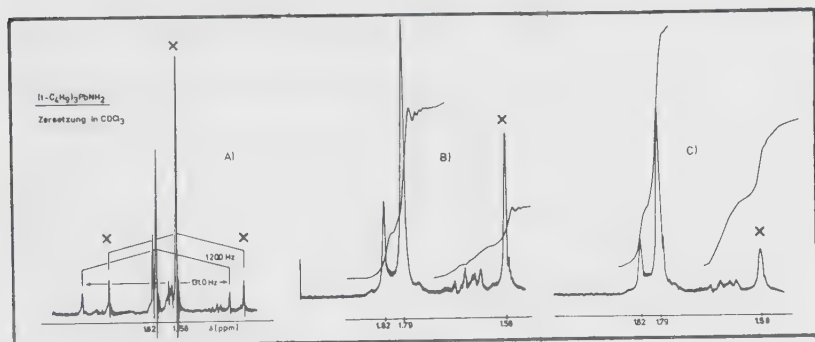
Die chemische Verschiebung der Methylprotonen mit $\delta = 1,5 \text{ ppm}$ liegt im Vergleich zu der von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$ bei höherem Feld. Außerdem beobachtet man eine Abnahme der vicinalen Kopplungskonstanten von 130 auf 118,6 Hz. Die Ursache dafür liegt im veränderten Bindungsverhalten des Bleiatoms zum Liganden NH_2 , während für die Blei-Iod-Bindung starke ionische Anteile zu er-

warten sind, ähnlich wie bei den von Fritz und Schwarzhans⁶⁸⁾ NMR-spektroskopisch untersuchten Trimethylbleihalogeniden. So diskutieren sie für das Trimethylbleifluorid ein planares $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ -Kation und für das entsprechende Trimethylbleijodid eine trigonal bipyramidale Struktur. Es zeigt sich, daß die ^{207}Pb - ^1H -Kopplungskonstante sehr empfindlich auf die Art der Pb-C-Bindungen und ihrer räumlichen Anordnung im Molekül anspricht. So ändert sich folglich auch der Hybridisierungsgrad am Bleiatom beim Übergang vom $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$ zum $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$. Aus den Hinweisen aus den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen in 4.1 und aus den Stabilitätsbetrachtungen in 7.1 kann geschlossen werden, daß durch Änderung des Liganden I zum NH_2 hin die kovalenten Bindungsanteile vom Bleiatom zum Liganden hin deutlich zunehmen. Daher ist das Bleiatom im $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ sp^3 -hybridisiert. Das auf Grund der Quadrupolrelaxation verbreiterte Resonanzsignal der NH_2 -Protonen konnte im Spektrum nicht beobachtet werden. Eine Möglichkeit, auch Informationen über die Struktur des Aminstickstoffs zu erhalten, bieten eventuell noch die ^{15}N - ^1H -Protonenkopplungen⁴⁵⁾, die jedoch in dieser Arbeit nicht untersucht werden konnten.

Reaktion von $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ mit CDCl_3

In einem weiteren Versuch wurde das ^1H -NMR-Spektrum von Tri-*t*-butylplumbylamin in Deuteriochloroform vermessen. Da bei der Bestimmung der Nucleophilie im System Organobleiamin/ CDCl_3 im IR-Spektrum eine Carben-Reaktion unter vorhergehender α -Eliminierung am CDCl_3 beobachtet wurde (Kap. 5), schien es notwendig, diese Beobachtungen durch ^1H -NMR-Untersuchungen zu

bestätigen. In der Abb. 6.3 wird die zeitliche Veränderung des ^1H -NMR-Spektrums von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ auf Grund der Reaktion mit CDCl_3 (siehe Reaktionsgleichungen 5.4 bis 5.8) dargestellt.



A) $t = t_0 + 10 \text{ min}$ B) $t = t_0 + 20 \text{ min}$ C) $t = t_0 + 80 \text{ min}$

Abb. 6.3: Reaktion von $t(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ mit CDCl_3 an Hand von ^1H -NMR-Spektren

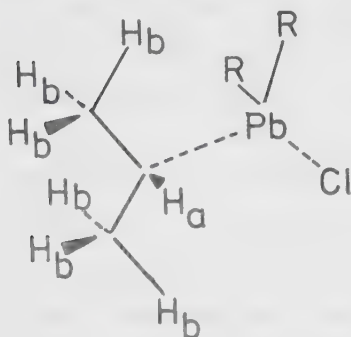
Das Spektrum 6.3 A), das wegen der erforderlichen Präparationszeit etwa 10 min nach dem Mischen aufgenommen wurde, zeigt die Peaks der Ausgangsverbindung (x), einem Singulett bei $\delta = 1,58$ ppm mit den Satelliten, die durch die Kopplung mit dem Isotop ^{207}Pb und der Kopplungskonstanten von 120 Hz auftreten. Zusätzlich tritt ein weiteres Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1,79$ ppm auf. Die chemische Verschiebung und die ^3J -Kopplungskonstante von 131 Hz entsprechen den für die Resonanzsignalen des $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$ (Abb. 6.1) gefundenen Werten. Das Singulett bei $\delta = 1,82$ ppm muß einem weiteren CDCl_3 -Reaktionsprodukt zugeordnet werden, zu dem auch das Multiplett bei

$\delta = 1,64$ ppm gehören wird. Das Spektrum B) in der Abb. 6.3 wurde 10 min nach der Aufnahme von 6.3 A) registriert. Zur Verdeutlichung wurde die Abzisse gespreizt, die $^{207}\text{Pb}-^1\text{H}$ -Kopplung ist nicht mehr dargestellt. Man erkennt beim Übergang von A) zu B) deutlich die Intensitätsabnahme des Singulets $\delta = 1,58$ ppm des primären Organoplumbylamins bei gleichzeitiger Intensitätszunahme der übrigen Peaks. Das Spektrum C) der Abb. 6.3 wurde 1 Std nach der Aufnahme von B) vermessen. Im Vergleich zu B) setzt sich hier der reaktive Abbau des Amins deutlich fort. Die Probe wurde hierbei allmählich trübe, so daß die Qualität der Messung deutlich abnahm.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich auch im ^1H -NMR-Spektrum deutliche Anzeichen für eine Reaktion des $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ mit dem Lösungsmittel CDCl_3 beobachten lassen. Bereits in Kapitel 5 wurde an Hand der IR-Spektren eine Reaktion des Organoplumbylamins mit CDCl_3 diskutiert, die nach α -Eliminierung und anschließender Carbenreaktion entsprechend Gleichung 5.7 $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbCl}$ ergeben sollte. Infolge des beobachteten Singulets bei $\delta = 1,82$ ppm und der bereits im $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$ schon beobachteten ^3J -Kopplungskonstanten von 131 Hz kann auf ein Tri-t-butylplumbylhalogenid geschlossen werden. Daher sollten aus eingehenderen Untersuchungen der ^1H -NMR-Spektren von Organoplumbylamin/ CDCl_3 Mischungen zusätzliche Informationen zur Kinetik dieser Reaktion erhalten werden können.

6.3 ^1H -NMR-Spektren von Isopropylblei-Verbindungen

Die Protonen der Isopropyl-Gruppen sollten zwei unterschiedliche Resonanzsignale im ^1H -NMR-Spektrum liefern. Die Methylprotonen b koppeln mit dem Proton a, so daß das Signal zu einem Dublett aufgespalten wird. Das Signal des Protons a



wird dagegen durch Kopplung mit den Methylprotonen b zu einem Septuplett aufgespalten. Dublett und Septuplett stehen im Intensitätsverhältnis 6:1. Beide Signale sollten außerdem mit dem ^{207}Pb -Kern koppeln.

In der Abb. 6.4 ist das ^1H -NMR-Spektrum von Tri-isopropylbleichlorid dargestellt.

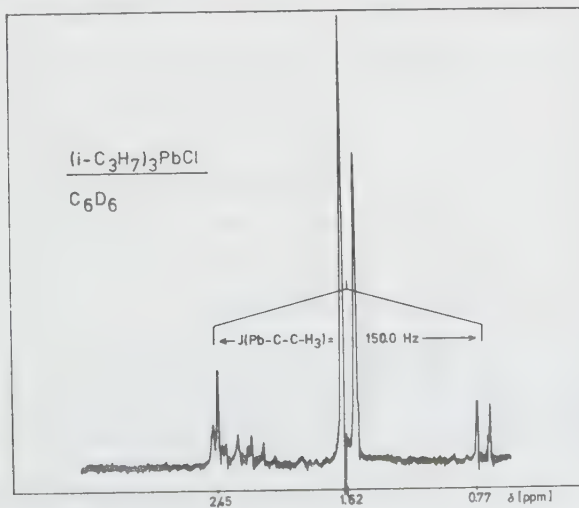


Abb. 6.4: ^1H -NMR-Spektrum von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$

Das Dublett der Methylprotonen b tritt bei $\delta = 1,62$ ppm auf, d. h. bei höherem Feld als das Signal der entsprechenden Protonen im Tri-t-butylbleiiodid. Wie bereits erwähnt, sollte mit abnehmender Polarität der Blei-Halogen-Bindung gleichzeitig die chemische Verschiebung abnehmen und die geminale Kopplungskonstante zunehmen⁶⁸⁾. Auch bei diesen Verbindungen bestätigt sich diese These, da beim Übergang vom Iod zum Chlor die chemische Verschiebung von $\delta = 1,72$ ppm auf $\delta = 1,62$ ppm abfällt. Da auf Grund der unterschiedlichen Alkylsubstitution der hier besprochenen Organobleihalogeniden nur vicinale Protonen verglichen werden können, sind die in⁶⁸⁾ dargestellten Ergebnisse für geminale Kopplungskonstanten nicht übertragbar. So steigt die vicinale Kopplungskonstante $^3J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H})$ von 130 Hz im $(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$ auf 150 Hz im $(\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$ an. Hierdurch zeigt sich deutlich, daß nicht nur die geminalen Kopplungskonstanten auf die Änderung des s-Charakters der Blei-Orbitale über den Fermi-Kontakt-Beitrag zum Gesamt-Hamilton-Operator reagieren, sondern auch vicinale Kopplungen Rückschlüsse auf die Hybridisierung am Bleiatom zulassen. Die Protonenkopplung $^3J(\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H})$ liegt mit 7 Hz in der aus Kohlenstoffverbindungen bekannten Größenordnung. Diese 7 Hz beobachtet man auch im Dublett bei $\delta = 0,77$ ppm, das als Folge der Kopplung der Protonen H_b mit dem Kernspin $\pm 1/2$ des ^{207}Pb -Isotops auftritt. Das dazugehörige Dublett bei $\delta = 2,45$ ppm zeigt eine Aufspaltung von 3,5 Hz und ein anderes Pattern als das Dublett von $\delta = 0,77$ ppm. Vermutlich lassen sich hier nicht mehr die Regeln erster Ordnung zur Interpretation des Spektrums anwenden. Das Septuplett des Methinprotons H_a wird bei $\delta = 2,24$ ppm beobachtet. Auf Grund

seiner geringen Intensität lassen sich die Satelliten aus der Kopplung mit dem ^{207}Pb -Atom im Spektrum nicht beobachten. Dabei wäre es sehr interessant, gerade diese geminale Kopplungskonstante zu bestimmen, um Hinweise auf die Elektronenstruktur am Bleiatom zu erhalten. Außerdem wäre so ein direkter Vergleich mit den Kopplungskonstanten der bereits bekannten Methylblei-Verbindungen⁶⁸⁾ möglich. Auf Grund der von Singh⁷¹⁾ dargestellten Ergebnisse läßt sich die $^2J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-^1\text{H})$ Kopplungskonstante für das Tri-isopropylbleichlorid zwischen 50 und 70 Hz eingrenzen. Singh hat eine lineare Korrelation zwischen der geminalen Kopplungskonstanten $^2J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-^1\text{H})$ und der polaren Substituentenkonstanten σ der Alkylgruppen nach Taft⁷⁵⁾ für Neopentylblei-Verbindungen aufgestellt. σ ist ein Reaktionsparameter, der in linearer Abhängigkeit zu der am Reaktionszentrum induzierten Ladung durch die Alkylsubstituenten steht⁷⁶⁾. Man muß daher erwarten, daß durch den induktiven Effekt der Substituenten der s-Charakter in den Blei-Kohlenstoff-Bindungsorbitalen verändert wird.

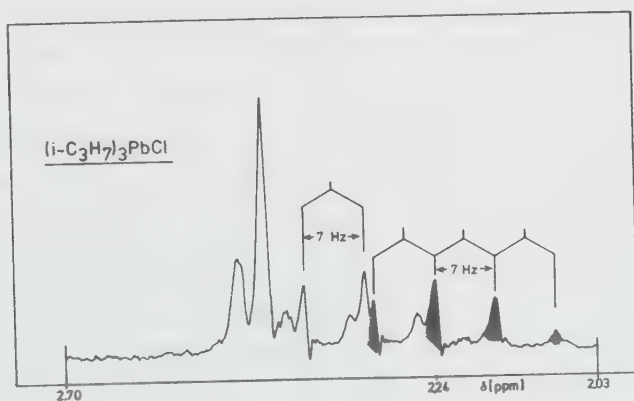


Abb. 6.5 : Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$

In der Abb. 6.5 ist ein Ausschnitt des in Abb. 6.4 dargestellten Spektrums abgebildet. Man erkennt, daß das Dublett in Wechselwirkung zu dem Septuplett des Protons a steht, so daß für diesen Teil des Spektrums nicht die Regeln 1. Ordnung angewendet werden können. Das gesamte Spinsystem der Isopropylblei-Verbindung läßt sich durch ein A_6BX -System beschreiben ($A_6 = 6 H_b$; $B = H_a$; $X = {}^{207}\text{Pb}$ $I = 1/2$). Nach dem Konzept der effektiven internen chemischen Verschiebung kann man das A_6BX -Spinsystem in 2 A_6B -Spinsysteme aufteilen, die zu den beiden Spinzuständen des ${}^{207}\text{Pb}$ -Kerns ($I = + 1/2$, $I = -1/2$) gehören. In der Abb. 6.6 ist in Form von Strichspektren das beobachtete ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$ (Abb. 6.6 C) analysiert worden. Abb. 6.6 A) zeigt die durch Spin,Spin-Kopplung bewirkte Multiplizität der Isopropyl-Protonen ohne die Wechselwirkung mit den ${}^{207}\text{Pb}$ -Kernen. In der Abb. 6.6 B) werden anschließend die durch Spin,Spin-Kopplung mit dem Kern ${}^{207}\text{Pb}$ verursachten Satelliten dargestellt. Dabei wurden die Septupletts überhöht eingezeichnet, da sie auf Grund ihrer geringen Intensität im Spektrum von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$ nicht beobachtet werden. Die Kopplungskonstante ${}^2J({}^1\text{H-C-}{}^{207}\text{Pb})$ kann daher nicht aus dem beobachteten Spektrum bestimmt werden. Diese Kopplungskonstante sollte auf Grund der diskutierten Ergebnisse von Singh⁷¹⁾ 50 bis 70 Hz betragen. Auf Grund dieser Annahme und der Forderung, daß die ${}^2J({}^1\text{H-C-}{}^{207}\text{Pb})$ Kopplungskonstante das gleiche Vorzeichen (+) wie die ${}^3J({}^1\text{H-C-C-}{}^{207}\text{Pb})$ -Kopplung haben muß, läßt sich das beobachtete Spektrum von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$ in der Abb. 6.6 C) darstellen. Wegen der unterschiedlichen Abstände der Resonanzfrequenzen

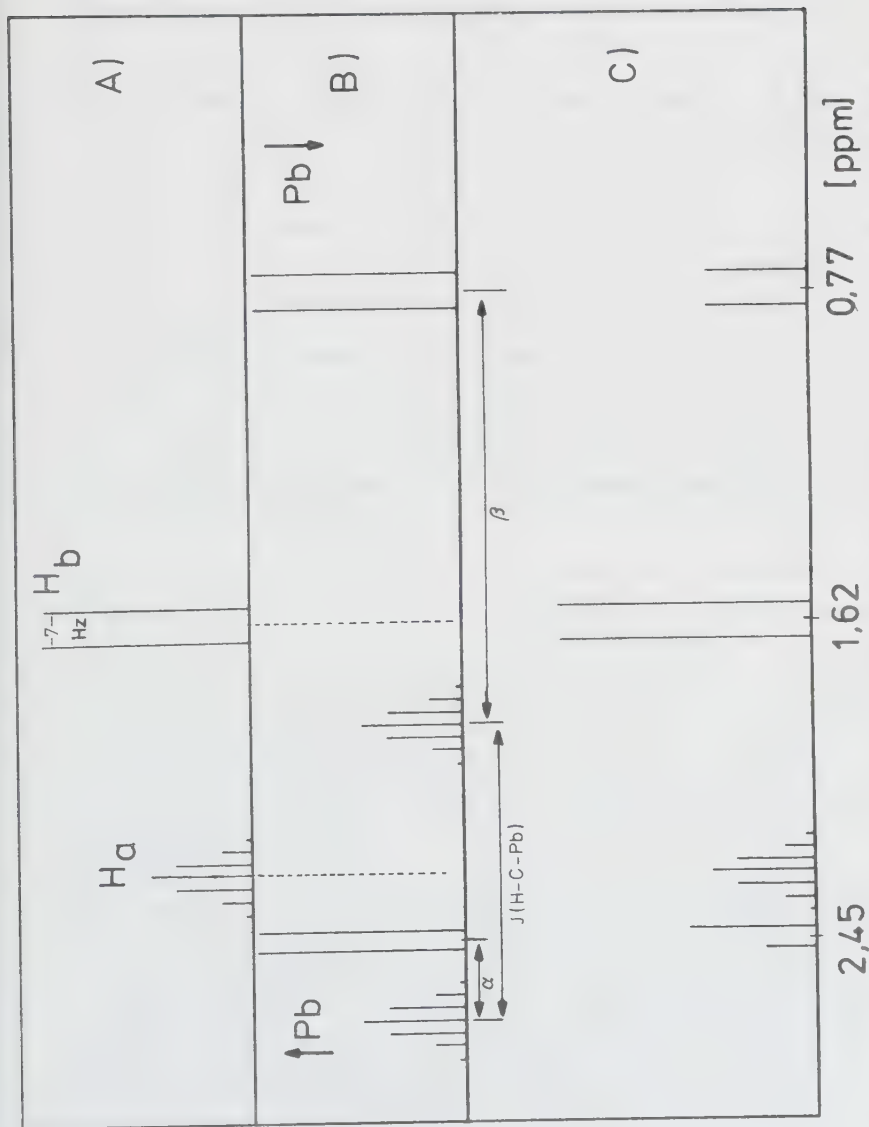


Abb. 6.6: Analyse des NMR-Spektrums von $(i-C_3H_7)_3PbCl$

der A-Kerne von den B-Kernen erhält man verschiedene Verhältnisse $J/\nu_0\delta$ (in Abb. 6.6 C) mit α und β bezeichnet). Im Tiefeld- A_6B -System beträgt $J/\nu_0\delta\alpha = 1,4$ bis $0,5$, d.h. das Spektrum ist hier nicht mehr mit den Regeln 1. Ordnung zu deuten. Daher werden die Resonanzlinien in Multiplizität und Intensitätsverteilung nicht den Erwartungen entsprechen, wie man deutlich in Abb. 6.5 erkennen kann. Je größer das Verhältnis $J/\nu_0\delta$ wird, desto größer wird der Fehler bei der Bestimmung der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten nach den Regeln 1. Ordnung⁷²⁾. Dagegen beträgt das Verhältnis $J/\nu_0\delta\beta$ in Abb. 6.6 B) $0,07$ bis $0,06$, so daß hier ein ungestörtes A_6B -System zu beobachten ist. Entsprechend der obigen Diskussion läßt sich das beobachtete 1H -NMR-Spektrum von $(i-C_3H_7)_5PbCl$ (Abb. 6.6 C) durch die Kombination von Abb. 6.6 A) und B) deuten. Aus dieser Diskussion folgt weiter, daß sich die ursprünglich gemachte Annahme, beide Kopplungen 2J und 3J hätten positives Vorzeichen, bestätigt hat.

Singh⁷¹⁾, der eine Reihe von alkylsubstituierten Trineopentylblei-Verbindungen 1H -NMR-spektroskopisch untersuchte, beobachtete ebenfalls, daß bei der Einführung der Isopropyl- oder der Ethyl-Gruppe die einfachen Spektren 1. Ordnung anderer Alkyl-Substituenten wie $R = \text{Methyl}$, $t\text{-Butyl}$ und Neopentyl durch komplexere Spektren ersetzt werden. Singh diskutiert für die Isopropylsubstituierte Trineopentylblei-Verbindung ebenfalls ein A_6B -System. Manatt und Mitarbeiter⁷⁰⁾ haben ähnliche Beobachtungen komplexer Spektren auf Grund der 1H - ^{31}P -Kopplung im 1H -NMR-Spektrum des Dimethylphosphins gemacht, für das nach den Regeln der 1. Ordnung ebenfalls ein A_6BX -System zu fordern ist $((CH_3)_2PH)$.

In der Abb. 6.7 ist das ^1H -NMR-Spektrum von Bis[tri-isopropylplumbyl]-amin dargestellt (gemessen mit Benzol als innerem Standard, die chemischen Verschiebungen wurden auf TMS umgerechnet).

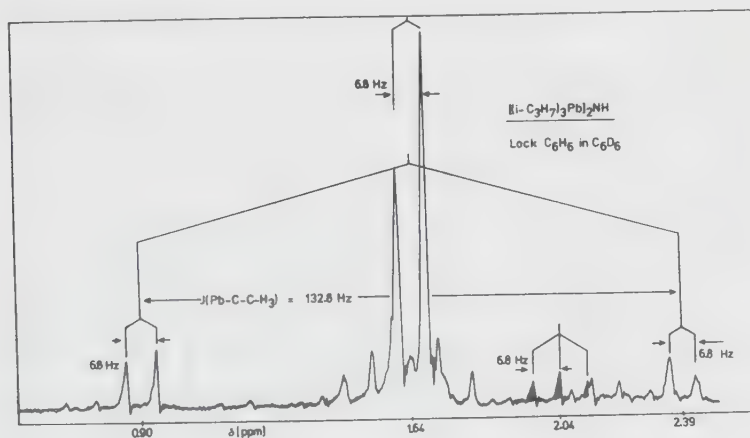


Abb. 6.7: ^1H -NMR-Spektrum von $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$

Auch in diesem Spektrum wird das Resonanzsignal des Aminprotons, wie bereits für das Spektrum des $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ erläutert wurde, nicht gefunden. Das Signal muß so stark durch die Quadrupol-Relaxation verbreitert werden, daß es nicht aus dem Rauschuntergrund hervortritt. 122)

Die bereits für das Tri-isopropylbleichlorid diskutierte Multiplizität der Resonanzsignale wird auch in diesem Spektrum beobachtet. Jedoch scheint durch die Verschiebung des Signals des Methinprotons H_a zu höherem Feld von $\delta = 2,24$ auf $\delta = 2,04$ ppm im $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$ die Störung des Resonanzspektrums geringer zu sein.

In der Abb. 6.8 ist der Bereich des komplexen Spektrums gespreizt worden.

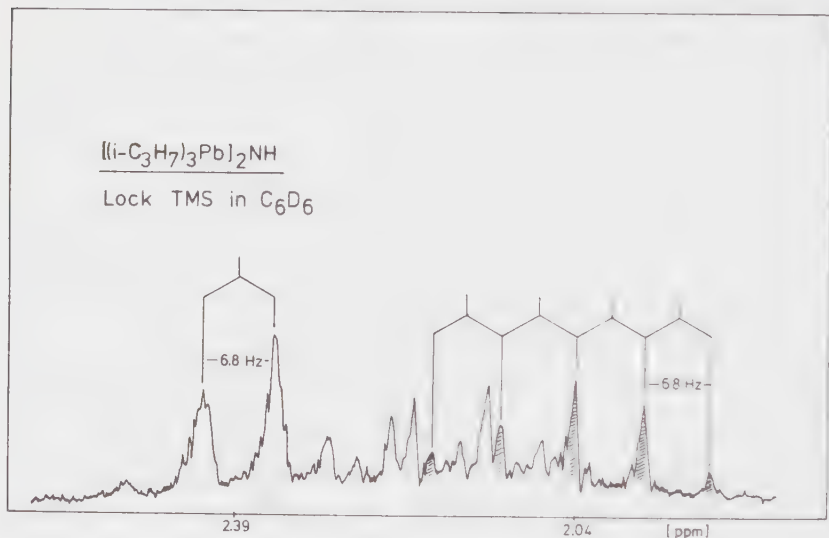


Abb. 6.8: 1H -NMR-Spektrum von $[(i-C_3H_7)_3Pb]_2NH$ im Bereich des Septupletts des Methinprotons H_a

Auf Grund des geringeren Wertes für $J/\nu_0\delta$, der unter Berücksichtigung derselben Randbedingungen wie im Fall des $(i-C_3H_7)_3PbCl$ mit 1,0 berechnet wird, lassen sich hier für das Tieffeld- A_6B -System noch die Regeln 1. Ordnung zur Interpretation des Spektrums heranziehen. So wird im Gegensatz zum Spektrum von $(i-C_3H_7)_3PbCl$ hier die $^3J(^1H-C-C-^1H)$ -Kopplungskonstante (6,8 Hz) im Septuplett des Protons H_a und im Dublett der Methylprotonen H_b , sowie deren Satelliten, die durch Spin,Spin-Kopplung mit dem ^{207}Pb -Kern hervorgerufen werden, gefunden. Die vicinale $^3J(^1H-C-C-^{207}Pb)$ -Kopplungskonstante beträgt 132,8 Hz. Auch in

diesem Fall nimmt die $^3J(^1\text{H-C-C-}^{207}\text{Pb})$ -Kopplungskonstante vom Isopropylbleihalogenid (150 Hz) zum Bis[triisopropylplumbyl]-amin (132,8 Hz) hin ab. Ein entsprechendes Verhalten konnte auch schon im Fall der t-Butylblei-Verbindungen (Kap. 6.2) beobachtet werden.

6.4 ^1H -NMR-Spektren von Methylblei-Verbindungen

Die NMR-Spektren von Methylblei-Verbindungen sind bereits von einigen Autoren^{66,68,78)} gründlich untersucht worden. In der Tabelle 6.2 sind die wichtigsten Ergebnisse aus der Arbeit von Fritz und Schwarzhans⁶⁸⁾ zusammen mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten für das Tris[trimethylplumbyl]-amin $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$ aufgeführt.

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3)$ [ppm]	$^2J(^1\text{H-C-}^{207}\text{Pb})$ [Hz]
$(\text{CH}_3)_3\text{PbF}$	1,33	81
$(\text{CH}_3)_3\text{PbOH}$	1,53	76
$(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$	1,63	70
$(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$	1,75	68
$(\text{CH}_3)_3\text{PbI}$	1,84	63
$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$	0,72	62
$[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$ §)	0,83	59,5

Tabelle 6.2: Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten von Methylblei-Verbindungen (Ref. 68 , §) diese Arbeit)

Aus der Tabelle 6.2 wird deutlich, daß die chemische Verschiebung δ mit zunehmender Polarisierbarkeit der PbX-Bindung ($X = F, OH, Cl, Br$ und I) zunimmt. Gleichzeitig nimmt aber die geminale Kopplungskonstante $^2J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-^1\text{H})$ ab. Wie bereits in Kap. 6.2 diskutiert kann für das $(\text{CH}_3)_3\text{PbF}$ eine stark ionische Pb-F-Bindung unter Ausbildung eines planaren $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ -Kations postuliert werden, während das $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ rein tetraederisch aufgebaut ist⁶⁸). Daher lassen sich chemische Verschiebung δ und $^2J(^{207}\text{Pb}-\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante gut mit der Struktur am Bleiatom korrelieren. In der Abb. 6.9 ist das ^1H -NMR-Spektrum von Tris[trimethylplumbyl]-amin dargestellt.

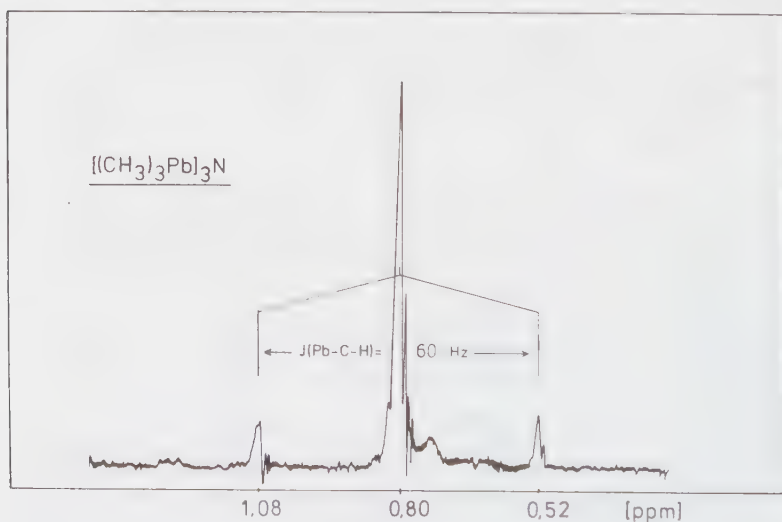


Abb. 6.9: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$ (Lsgmtl: C_6D_6)

Das Singulett der Methylprotonen liegt bei $\delta = 0,83 \text{ ppm}$, die geminale $^2J(^1\text{H}-\text{C}-^{207}\text{Pb})$ -Kopplungskonstante beträgt 59,5 Hz.

Auch die geminale Kopplungskonstante nimmt damit, ebenso wie schon an Hand der vicinalen Kopplungskonstanten in Kap. 6.2 und 6.3 diskutiert wurde, im Spektrum des Organoplumbylamins im Vergleich zur Ausgangsverbindung $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$ (68 Hz) deutlich ab, bei gleichzeitiger Hochfeld-Verschiebung des Resonanzsignals der Methylprotonen von $\delta = 1,53$ ppm auf 0,83 ppm.

Chemische Verschiebung und Kopplungskonstante entsprechen in guter Näherung den Werten für das Tetramethylplumban (siehe Tab. 6.2). Tetramethylplumban ist vollständig sp^3 -hybridisiert mit einem 25 %igem s-Anteil in den Blei-Kohlenstoff-Bindungsorbitalen. Daher sollten auch die Bleiatome im tertiären Organoplumbylamin $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$ rein sp^3 -hybridisiert sein.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Frage nach der Polarität der Pb-N-Bindung. Die Meßwerte zeigen eindeutig, daß das tertiäre Organoplumbylamin im Vergleich zu den Trimethylbleihalogeniden über starke kovalente Bindungsanteile verfügt und sich damit bezüglich der Me-N-Bindung gut in die Reihe der homologen Organometallamine der IV. Hauptgruppe einfügt. Die Frage nach der Struktur des Pb_3N -Gerüsts läßt sich jedoch auf Grund der ^1H -NMR-Spektren nicht klären. Hier kann nur die Schwingungsspektroskopie Lösungsmöglichkeiten bieten. (siehe Kap. 4.5)

6.5 Diskussion der Ergebnisse

In der Tabelle 6.3 sind die NMR-Meßergebnisse der in dieser Arbeit dargestellten Organoplumbylamine und ihrer Ausgangsverbindungen zusammengestellt. Eine vergleichende Betrachtung der Meßergebnisse in der Reihe der Organoplumbylamine

von primär, sekundär zu tertiär ist auf Grund der unterschiedlichen Alkylsubstituenten und der Art der Amine sehr problematisch, da Substituenteneinflüsse und Strukturmerkmale nicht unberücksichtigt bleiben dürfen. Die Darstellung geeigneter Modellverbindungen mit jeweils gleichen Alkylsubstituenten muß aus den diskutierten unterschiedlichen Aminstabilisierungen durch sterische Hinderungen scheitern(siehe Kap. 5.2).

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3)$ [ppm]	$\delta(\text{CH})$	$^3J(\text{Pb}-\text{H})$ [Hz]	$^2J(\text{Pb}-\text{H})$ [Hz]
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$	1,79	-	130,0	-
$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$	1,5	-	118,6	-
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$	1,62	2,24	150,0	-
$[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$	1,64	2,04	152,8	-
$(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$	1,75	-	-	68,0
$[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$	0,83	-	-	59,5

Tabelle: 6.3: Chemische Verschiebungen δ und ^{207}Pb - ^1H -Spin, Spin-Kopplungskonstanten für Organoblei-Verbindungen

Bei der Durchsicht der Tabelle 6.3 fällt auf, daß sowohl die geminalen als auch die vicinalen Kopplungskonstanten trotz unterschiedlicher Alkylsubstitution und Art des Amins sich beim Übergang vom Halogenid zum Amin hin verringern. Folglich ist entsprechend den Ergebnissen von Fritz und Schwarzthans⁽⁶⁸⁾ eine Abnahme der Polarität der Pb-X-Bindung (X = Hal, N) zu erwarten. Auch die chemischen Verschiebungen zeigen den gleichen Einfluß (1,75 - 0,83; 2,24 - 2,04; 1,79 - 1,5). Die vicinalen Methylprotonen in den Isopropyl-Verbindungen müssen verständlicher Weise davon ausgeklammert werden.

Ich danke Frau Hermsdorf für die Vermessung der Proben und den Herren Dr. W. Gombler und Dr. W. Dietrich für wertvolle Diskussionsbeiträge.

7. Experimenteller Teil

7.1. Darstellung und Charakterisierung von t-Butylblei-Verbindungen

7.1.1. Darstellung von Hexa-t-butyldiplumban



In einem doppelwandigen 2 l Dreihalskolben wurde die Grignard-Verbindung aus 200 g t-Butylchlorid (2,16 mol) und 40 g Magnesiumspänen (1,65 mol) in Tetrahydrofuran dargestellt. Der Dreihalskolben wurde mit einem Kryostaten auf -50°C heruntergekühlt. Unter kräftigem Rühren wurden 140 g gut getrocknetes Blei(II)-chlorid (0,5 mol) über einen Pulverdosiertrichter hinzugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei rotbraun. Nach beendeter Zugabe von PbCl_2 wurde die Reaktionsmischung auf -30°C erwärmt und 100 g t-Butylbromid (0,73 mol) hinzugegeben. Danach wurde der Reaktionskolben für ca. 10 h bei 0°C gehalten. Die Reaktionsmischung hatte sich dabei von rotbraun nach olivgrün verfärbt. Bis zu diesem Zeitpunkt war noch kein metallisches Blei als Folge der Disproportionierung (2.2) zu erkennen. Die Reaktionsmischung wurde mit Eis hydrolysiert, dabei fiel sofort metallisches Blei aus, und die etherische Phase färbte sich wieder rotbraun. Nach dem Umkristallisieren aus Diethylether verblieben orangerot gefärbte Kristalle, die sich bei $153\text{--}155^\circ\text{C}$ ohne zu schmelzen unter Bleiausscheidung spontan zersetzten. Die Ausbeute betrug 31,4 g Hexa-t-butyldiplumban (17%).

Analyse: $(t-C_4H_9)_6Pb_2$ MG: 757,09

Berechnet: C 38,07 % H 7,19 % Pb 54,73 %

Gefunden : C 37,47 % H 7,20 % Pb 53,98 %

Molekulargewicht kryoskopisch (Benzol) : 756,2 g/mol

Massenspektrum:

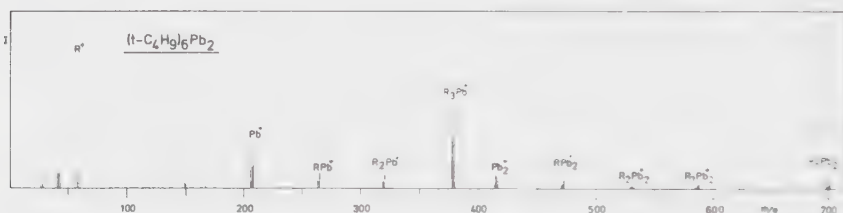
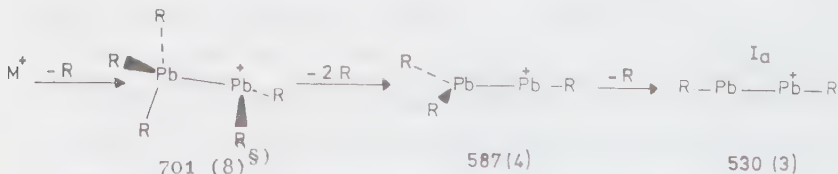


Abb. 7.1: Massenspektrum von Hexa-t-butyldiplumban

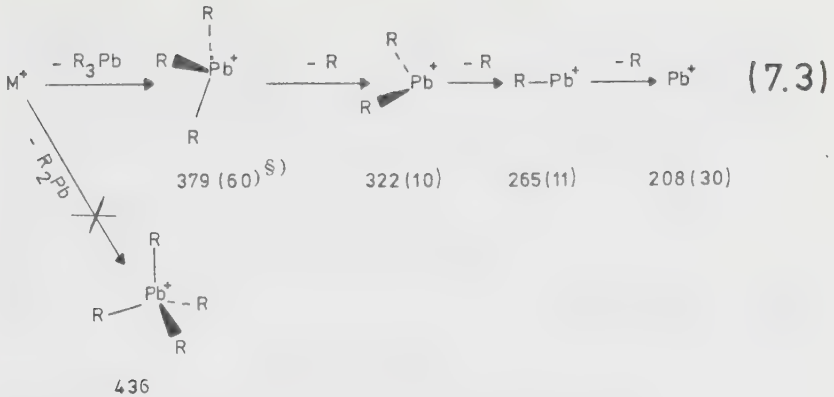
Im Massenspektrum der Verbindung I in Abb. 7.1 wird das Mutter-ion der Masse 758 nicht beobachtet. Aus dem Massenspektrum lassen sich folgende Zerfallsreihen für ^{208}Pb ableiten.



(7.2)



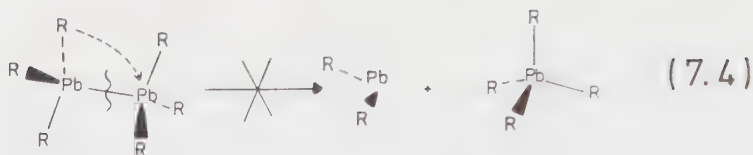
$R = t-C_4H_9$ §) Intensität bezogen auf Base-Peak = 100



R = t-C₄H₉

§) Intensität bezogen auf Base-Peak = 100

Der Peak mit der größten Intensität, als Bezug auf 100 gesetzt, liegt bei 57 und gehört zum Bruchstück der t-Butyl-Gruppe. Der Peak mit zweitgrößter Intensität des Massenspektrums liegt bei 379, so daß die Spaltung der Blei-Blei-Bindung als wichtigster Zerfallsschritt anzusehen ist (Gleichung 7.3). Interessant ist die sukzessive Abspaltung der Bruchstücke mit der Masse 57, der t-Butyl-Gruppe, die sowohl in Gleichung 7.2, als auch in 7.3 zu beobachten ist. Die t-Butyl-Gruppe stellt, stabilisiert durch die +I-Effekte der Methyl-Gruppen, eine sehr gute Abgangsgruppe dar. Ein Peak bei 436 wurde nicht gefunden, daher kann eine Wanderung einer t-Butylgruppe gemäß Gleichung 7.4 mit gleichzeitiger Abspaltung eines carbenanalogen bivalenten Di-t-butyl-plumbans ausgeschlossen werden.

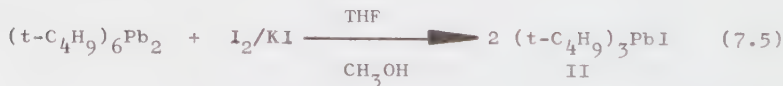


IR- und Raman-Spektrum

Da die Verbindung I thermisch und photochemisch sehr instabil ist, wurde bei der Aufnahme der IR-Spektren Zerfall unter Bleiabscheidung beobachtet. Daher wurden bei Zimmertemperatur Rubidium-Preßlinge hergestellt, die anschließend in einer Tieftemperaturkuvette bei -70°C vermessen wurden.

Das IR- und Raman-Spektrum ist im Spektrenkatalog (Kap. 7.5) abgebildet. Die Frequenzlagen der IR- und Raman-Absorptionsbanden sind in der Tabelle 7.1 zusammengestellt worden.

7.1.2. Darstellung von Tri-t-butylbleiiodid



Zu einer Lösung aus 7,6 g Hexa-t-butyl diplumban (10 mmol) in 100 ml THF wurde bei -40°C eine Lösung aus 2,5 g Iod (10 mmol) und 8,3 g KI (50 mmol) in wässrigem Methanol zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 10 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde das gesamte Lösungsmittel im Vakuum abge-

zogen und der hellgelbe Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Besonders reine Kristalle, ohne Bleispuren von beginnender Zersetzung konnten erhalten werden, wenn eine Filtration über Aktivkohle und Al_2O_3 der Umkristallisation vorgeschaltet wurde.

Die Ausbeute betrug 8,6 g (85 %).

Tri-t-butylbleiiodid kristallisiert in hellgelben Nadeln aus, die sich ohne zu schmelzen ab $105^{\circ}C$ unter Bleiabscheidung zersetzen.

Analyse: $(t-C_4H_9)_3PbI$

MG: 505,45

Berechnet: C 28,52 % H 5,38 % I 25,10 % Pb 41,00 %

Gefunden : C 28,88 % H 5,40 % I 24,96 % Pb 41,21 %

Molekulargewicht kryoskopisch (Benzol) : 498,6 g/mol

Massenspektrum:

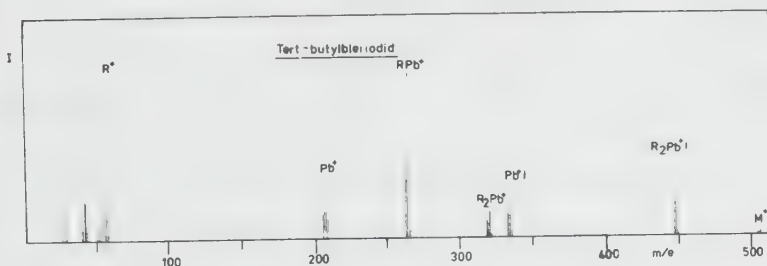
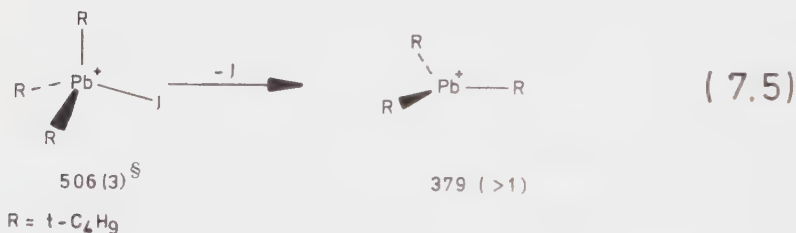
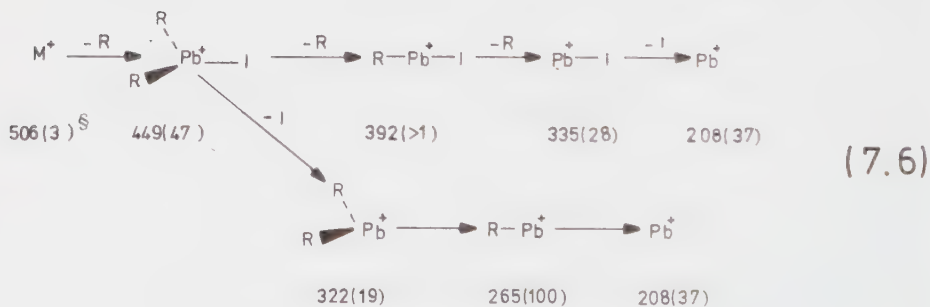


Abb. 7.4: Massenspektrum von Tri-t-butylbleiiodid

Der intensivste Peak des Spektrums liegt bei 265. Interessant erscheint die beobachtete geringe Intensität für eine direkte Iod-Abspaltung aus dem Mutterion, das für ^{208}Pb bei 506 im Spektrum beobachtet wird.



Es läßt sich eine Zerfallsreihe wie folgt darstellen:



$\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$

S) Intensität bezogen auf Basepeak = 100

Die Stabilität der Pb-I-Bindung wird durch den oberen Teil der Zerfallsreihe (7.6) deutlich. Für den Übergang 449 zu 335 wird ein metastabiles Ion $m = 250$ beobachtet. Weitere meta-

stabile Ionen wurden wie folgt zugeordnet:



7.1.3 Darstellung von Tri-t-butylbleihydroxid



In einem 100 ml Rundkolben wurden 3,4 g Silbernitrat (20 mmol) und 7,5 g Natriumhydroxid (60 mmol), in 19 ml Wasser gelöst, vorgelegt. Dazu wurde 1 g $(\text{t-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbOH}$ (2 mmol), in 30 ml Methanol gelöst, gegeben. Die Suspension wurde für 3 h bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend mit Ether die organische Phase extrahiert. Nach dem Abziehen des Ethers im Vakuum verblieben 0,68 g eines tiefgelb gefärbten Feststoffs (Ausbeute: 87 %). Diese Arbeitsmethode war von Calingaert et al.⁶⁵⁾ für die Darstellung von Triethylbleihydroxid angegeben worden.



In einem weiteren Versuch wurden 0,88 g Tri-t-butylbleiiodid (1,76 mmol) bei -10°C in Methanol suspendiert. Zu dieser Suspension wurde unter Rühren eine Lösung von 11,33 g Kaliumhy -

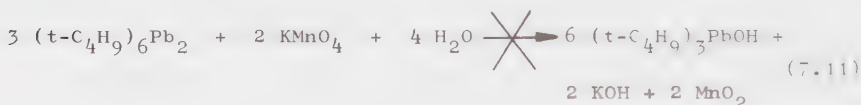
dioxid (0,2 mol) in (1:1) Methanol/Wasser tropfenweise gegeben. Nach 12 h wurde die Reaktionsmischung mit Ether extrahiert. Aus der etherischen Phase konnten 0,65 g eines gelb gefärbten Feststoffes isoliert werden. (Ausbeute: 95 %)

Analyse: $(t-C_4H_9)_3PbOH$ MG: 395

Berechnet: Pb 52,43 %

Gefunden : Pb 51,94 %

Willemsens und van der Kerk²⁾ beschreiben für die Darstellung von Triarylbleihydroxiden die Oxidation von Hexaorganodiplumbanen mit Kaliumpermanganat.



In einem Schütteltrichter wurden 3 g Hexa-t-butyldiplumban (4 mmol) in Aceton, dem einige Tropfen Wasser zugefügt worden waren, aufgeschlämmt. Darauf wurden 0,4 g Kaliumpermanganat (3 mmol), ebenfalls in Aceton gelöst, hinzugegeben. Eine Entfärbung des $KMnO_4$ war jedoch nicht zu erkennen. Die Mischung wurde für 5 Std unter gelegentlichen Schütteln bei Zimmertemperatur gehalten. Auch nach dieser Zeit war jedoch keine Farbänderung der Reaktionsmischung zu erkennen. Trotzdem wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet, indem das gesamte Lösungsmittel im Vakuum abgezogen wurde. Wie erwartet konnte anschließend nach Extraktion mit Ether keine Organoblei-Verbindung aus der organischen Phase isoliert werden. Als Rückstand verblieb ein

grau gefärbter, Blei enthaltender Feststoff, dessen Zusammensetzung nicht näher bestimmt werden konnte.

Zur Interpretation des Versuchsergebnisses:

Bähr und Langer¹¹²⁾ beschreiben, daß auch Hexacyclohexyldiplumban bei Zimmertemperatur gegen KMnO_4 stabil ist. Die Reaktion läuft erst bei höheren Temperaturen unter Bildung unübersichtlicher Oxidationsprodukte ab. Für die in dieser Arbeit darzustellenden Tri-t-butylbleihydroxide wurden daher nur die unter Gleichung 7.9 und 7.10 beschriebenen Verfahren benutzt.

Massenspektrum:

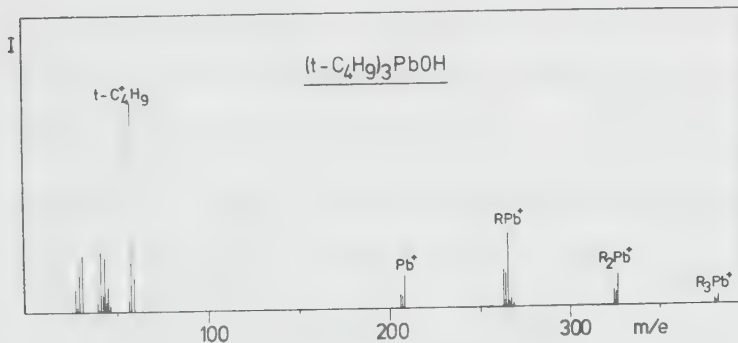
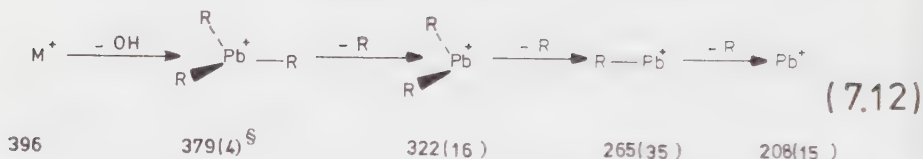


Abb. 7.5: Massenspektrum von Tri-t-butylbleihydroxid

Im Massenspektrum fehlt der Peak des Mutterions. Entsprechend der Gleichung 7.12 werden nacheinander die t-Butyl-Gruppen

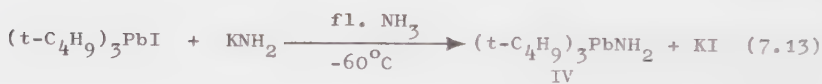
abgespalten.



R = t-C₄H₉

S) Intensität bezogen auf Basepeak = 100

7.1.4 Darstellung von Tri-t-butylplumbylamin



In einer Zweischenkel-Druckapparatur¹¹³⁾ wurden im Frittenschenkel 0,275 g Kalium (7 mmol) mit etwas Rost als Katalysator vorgelegt. Das Kalium war vorher durch Umschmelzen und Filtration gereinigt worden. Das so gereinigte Kalium wurde in dünnen Glasrohren eingeschmolzen, so daß für jeden Umsatz ein entsprechendes Stück abgeschnitten und unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre in den Frittenschenkel überführt werden konnte. Auf die vorgelegte Menge Kalium wurden ca. 10 ml Ammoniak aufkondensiert. Bei einer Reaktionstemperatur von -20°C bildet sich gemäß Gleichung 7.14 Kaliumamid.



Sorgfältig muß bei der Kaliumamid-Bildung der Druckanstieg durch den entstehenden Wasserstoff kontrolliert und eventuell der Überdruck abgelassen werden. Nach Reaktionsende, erkenntlich am Verschwinden der blauen Farbe des im flüssigen Ammoniak gelösten Kaliums, wurden in der Trockenbox 2,2 g $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$ (4 mmol) (Darstellung siehe 7.1.2) in einem Substanzschenkel gefüllt und dort in 6 ml trockenem Ether gelöst. Die Lösung war hellorange gefärbt. Unter N_2 -Schutzgasatmosphäre wurde der Substanzschenkel an den Frittenschenkel angekoppelt. Der Substanzschenkel wurde darauf auf -60°C abgekühlt und in flüssigem Ammoniak gelöstes Kaliumamid überfiltriert. Die Reaktionsmischung wurde für 10 Std bei -60°C gehalten. Ein anfänglich ausgefallender weißlicher Niederschlag hatte sich später wieder aufgelöst. Nach 10 Std hatten sich im Substanzschenkel zwei Phasen gebildet, 1. eine klare Ammoniak-Phase, 2. eine hellgelb gefärbte Ether-Phase. Die Reaktionsmischung wurde nun bei -60°C unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Ein extrem trockener Frittenschenkel mit zusätzlicher Fritte und 25 ml Herzkolben, gefüllt mit ca. 10 ml Ether, wurde an Stelle des alten Frittenschenkels an den Substanzschenkel angekoppelt. So wurde gewährleistet, daß das Reaktionsprodukt frei von Kaliumamid ist. Die Reaktionsmischung im Substanzschenkel wurde mit dem trockenem Ether extrahiert und bei -30°C die gelb gefärbte ätherische Lösung über die zwei Fritten in den Herzkolben überführt. Anschließend wurde bei -30°C das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es verblieb ein hellgelb gefärbter Feststoff, $\text{Fp} = -2^\circ\text{C}$. Die Ausbeute betrug 1,27 g Tri-t-butylplumbylamin (74 %).

<u>Analyse:</u>	$(t-C_4H_9)_3PbNH_2$	MG: 394,6
Berechnet:	C 36,53 % H 7,41 % N 3,55 % Pb 52,50 %	
Gefunden :	C 36,41 % H 7,48 % N 3,45 % Pb 51,98 %	

Molekulargewicht kryoskopisch (Benzol) : 387,9 g/mol

Durch Veränderung der Reaktionstemperatur auf $-40^{\circ}C$ konnte neben dem primären Plumbylamin auch das sekundäre Bis [tri-t-butylplumbyl]-amin dargestellt werden. Es entsteht vermutlich durch Kondensation unter Ammoniakabspaltung aus dem primären Amin IV :



Zur Deuterierung wurde entsprechend Gleichung (7.13) die Reaktion in ND_3 und KND_2 durchgeführt. ND_3 wurde entsprechend⁴¹⁾ aus Magnesiumnitrid und schwerem Wasser dargestellt:



Massenspektrum:

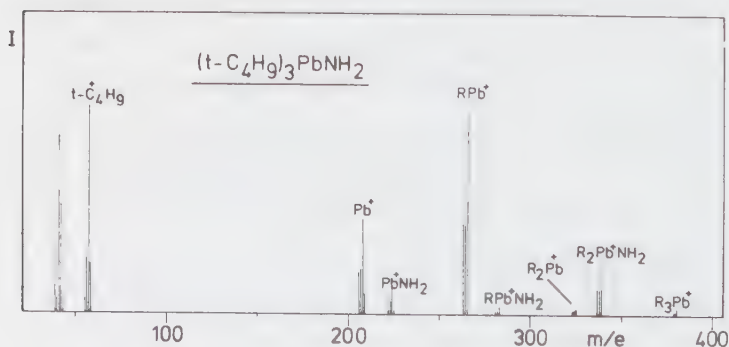
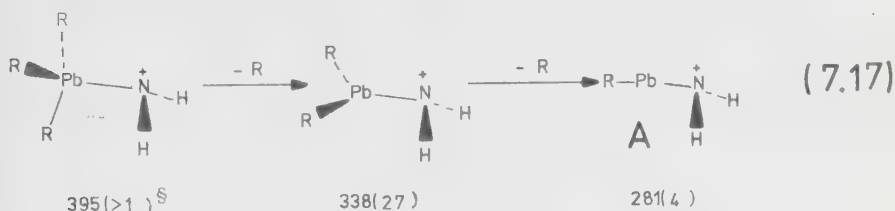
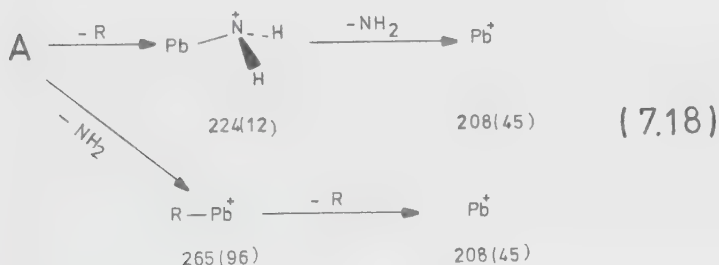


Abb. 7.6: Massenspektrum von Tri-t-butylplumbylamin

Im UV-Schreiber-Spektrum tritt das Mutterion mit geringer Intensität bei 395 auf. In den Gleichungen (7.17) bis (7.19) sind für das ^{208}Pb -Isotop mögliche Zerfallsreihen aufgeführt.

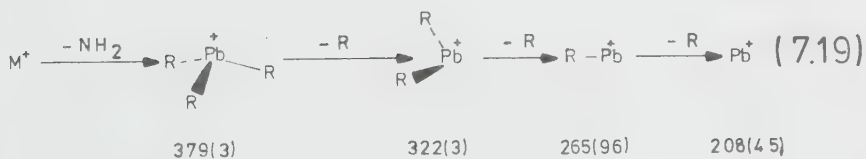


$\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$



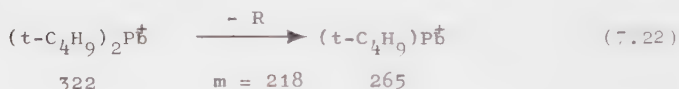
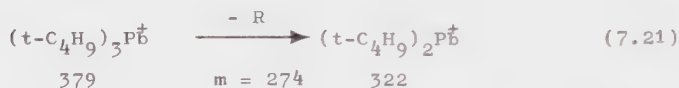
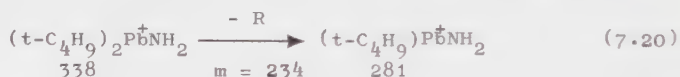
$\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$

$\S$) Intensität bezogen auf Basepeak = 100



$\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$

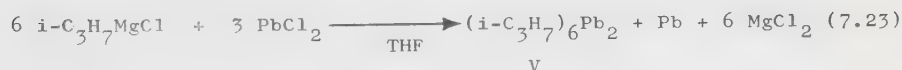
Die Zerfallsreihen der Gleichungen (7.17) bis (7.19) lassen sich durch folgende metastabile Ionen im Spektrum stützen:



Die deutliche Unterscheidung des Tri-t-butylplumbylamins zum Massenspektrum, der Ausgangssubstanz $(t-C_4H_9)_3PbI$ ist durch die hohe Intensität der Bruchstücke bei 338 für $R_2Pb^+NH_2$ und 224 für Pb^+NH_2 und durch das Auftreten des Mutterions bei 395 möglich.

7.2. Darstellung und Charakterisierung von Isopropylblei- Verbindungen

7.2.1 Darstellung von Hexa-i-propyldiplumban



Aus 48 g Magnesiumspänen (1,98 mol) und 140 g i-Propylchlorid (2,17 mol) wurde in einem doppelwandigen, kühlbaren Dreihalskolben die Grignard-Verbindung in Tetrahydrofuran dargestellt. Nach der anschließenden Kühlung des Kolbens auf -60°C wurden 140 g Bleichlorid (0,5 mol) über einen Pulverdosiertrichter hinzugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei anfänglich orange, bei weiterer Bleichlorid-Zugabe jedoch grünlich. Danach wurde die Reaktionsmischung auf -30°C erwärmt und 62 g i-Propylbromid (0,5 mol) hinzugegeben. Nach 12 Std unter Rühren bei -30°C wurde die olivgrüne Reaktionsmischung auf Eis hydrolysiert. Die etherische Phase war anschließend hellgelb gefärbt. Nach dem Abziehen des Ethers im Vakuum wurde eine Rohausbeute von 132 g einer gelbbraunen, öligen Substanz erhalten (Ausbeute: 20 %). Zur weiteren Reinigung wurde in Petrolether aufgenommen und über eine bei -20°C gekühlte Fritte abfiltriert. Auf der Fritte verblieb ein brauner, auch im Überschuß von Petrolether unlöslicher Feststoff. Die Analyse ergab einen Blei-Gehalt von 44,64 %. Aus der Petroletherlösung kristallisierte bei -70°C ein hellgelb gefärbter Feststoff aus, der bei Zimmertemperatur ölig wurde. Ein genauer Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt

werden. Oberhalb 150°C zersetzte sich die Substanz auf der Kofler-Heizbank spontan unter Bleiabscheidung.

Analyse: $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_6\text{Pb}_2$ MG : 672,9

Berechnet : C 32,13 % H 6,29 % Pb 61,58 %

Gefunden : C 31,89 % H 7,49 % Pb 60,62 %

Molekulargewicht kryoskopisch (Benzol) : 668,7 g/mol

Bereits im Jahre 1931 beschrieb Goldach¹¹⁴⁾ die Darstellung von Hexa-i-propyldiplumban mittels einer Blei-Natrium-Legierung. Auf Grund der großen Unbeständigkeit dieser Verbindung gegen Sauerstoff, Licht und Temperaturerhöhung war eine genaue Charakterisierung jedoch nicht möglich. Weitere Untersuchungen wurden jedoch seit dieser Zeit nicht mehr unternommen.

Massenspektrum :

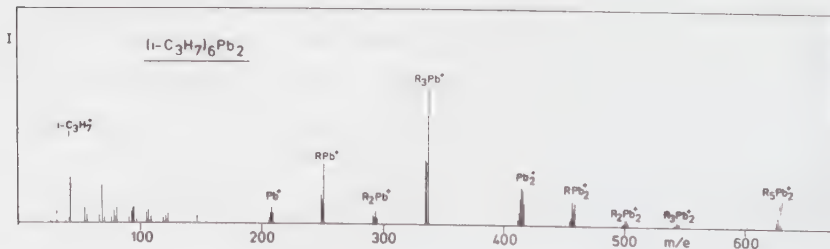
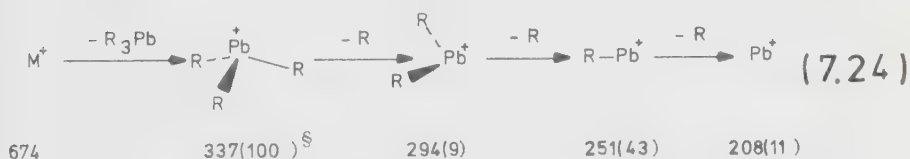


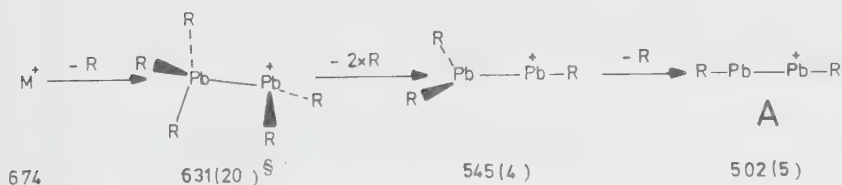
Abb. 7.7: Massenspektrum von Hexa-i-propyldiplumban

Wie schon für das Hexa-*t*-butyldiplumban diskutiert wurde, ist auch im Massenspektrum dieses Diplumbans das Mutterion nicht zu erkennen. Der intensivste Peak des Spektrums liegt bei 337 und kann als Folge der Spaltung der Blei-Blei-Bindung dem Bruchstück $(i-C_3H_7)_5Pb^+$ zugeordnet werden. Für das Bleiisotop ^{208}Pb sind in den Gleichungen (7.24) und (7.25) mögliche Zerfallsreihen dargestellt.

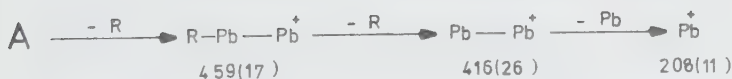


$R = i-C_3H_7$

§) Intensität bezogen auf Basepeak = 100



(7.25)



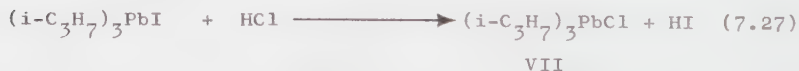
$R = i-C_3H_7$

§) Intensität bezogen auf Basepeak = 100

7.2.2 Darstellung von Tri-i-propylbleichlorid



In einem Doppelwandkolben wurden 52 g Hexa-i-propyldiplumban (77 mmol) in 100 ml Petrolether gelöst und auf $-60^\circ C$ abgekühlt. Danach wurde tropfenweise eine methanolische Iodlösung dazugegeben, wobei die spontane Entfärbung des Iods zu beobachten war. Die Iod-Zugabe wurde solange fortgesetzt, bis eine schwache Iod-Farbe bestehen blieb. Darauf wurde im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt aus Methanol umkristallisiert. Es konnte eine hellgelbgefärbte Substanz erhalten werden (33 g entsprechend einer Ausbeute von 92 %). Eine Analyse der Verbindung war jedoch nicht durchführbar, da sich die Verbindung bei Luftzutritt unter Verpuffung zersetzte. Es wurde daher entsprechend Gleichung (7.27) das Tri-i-propylbleichlorid dargestellt.



Zur Darstellung von $(i-C_3H_7)_3PbCl$ wurden die methanolischen Lösungen von Tri-i-propylbleiiodid bei Zimmertemperatur für 2 Std nach Zugabe einer äquimolaren Salzsäure gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und aus Ethanol ein hellgelb gefärbter, nadelförmig auskristallisierender Feststoff

umkristallisiert. Die Kristalle zersetzten sich unter Bleiauscheidung oberhalb von 140°C .

Analyse : $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$ MG: 371,9

Berechnet : C 29,07 % H 5,69 % Pb 55,71 % Cl 9,53 %

Gefunden : C 29,22 % H 5,08 % Pb 56,30 % Cl 9,40 %

Molekulargewicht kryoskopisch (Benzol) : 370,2 g/mol

Massenspektrum:

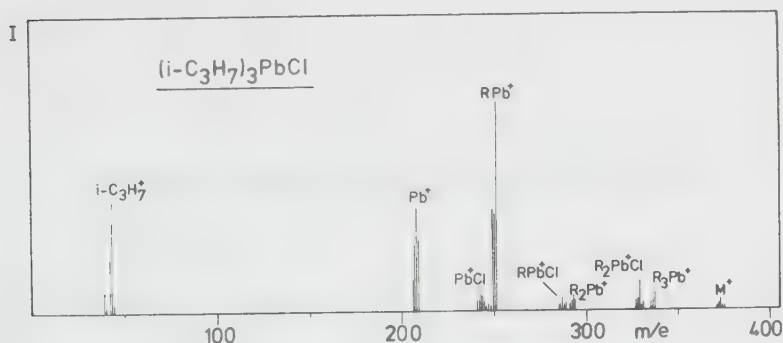
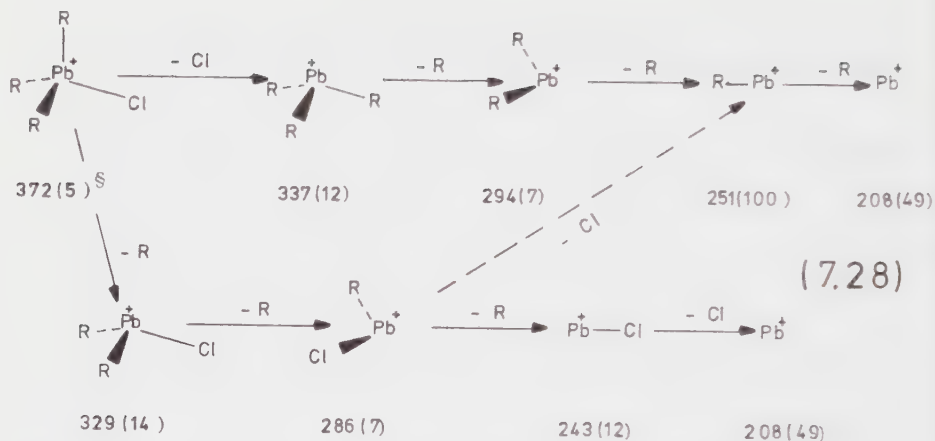


Abb.: 7.8 : Massenspektrum von Tri-i-propylbleichlorid

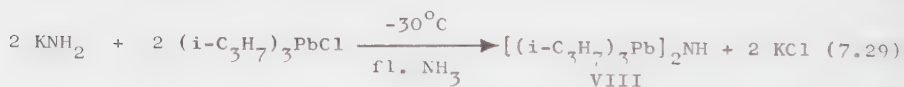
Das Mutterion tritt bei 372 (bezogen auf ^{208}Pb) auf, von dem sukzessiv die Alkylgruppen abgespalten werden. In der Gleichung (7.28) sind mögliche Zerfallsreaktionen dargestellt. Der intensivste Peak des Spektrums wird bei 251 ($i\text{-C}_3\text{H}_7$) Pb^+ beobachtet. Im Spektrum läßt sich außerdem deutlich das Pattern der Chlorisotope ^{35}Cl (75,5 %) und ^{37}Cl (24,5 %) erkennen.



R = i-C₃H₇

§) Intensität bezogen auf Basepeak = 100

7.2.3 Darstellung von Bis[tri-i-propylplumbyl] -amin



In einer Zweischenkel-Druckapparatur wurde bei -30°C 2,0 g Tri-i-propylbleichlorid (5,4 mmol) in ca. 10 ml Ether mit Kaliumamid, das aus 0,4 g Kalium (10 mmol) mit Ammoniak für den Umsatz frisch dargestellt worden war, umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde für drei Tage bei -30°C gerührt. Anschließend wurde im Vakuum der gesamte Ammoniak und Ether abgezogen. Ein neuer Frittenschenkel mit angeschlossener weiterer

Fritte und Herzkolben zur Aufnahme der gereinigten Substanz, der 15 ml gut getrockneten Ether enthielt, wurde an Stelle des ersten Frittenschenkels angekoppelt. Der Rückstand wurde darauf mit dem Ether zur Abtrennung von Kaliumamid und Kaliumchlorid extrahiert und in den Herzkolben überführt. Das honiggelb-gefärbte Filtrat wurde im Vakuum bei -30°C vom Ether befreit. Als Produkt konnte eine honiggelbe, hochviskose Flüssigkeit isoliert werden. Die Ausbeute betrug 1,6 g (86,5 %)

Analyse : $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{Pb}]_2\text{NH}$ MG : 687,9

Berechnet : C 31,43 % H 6,30 % Pb 60,24 % N 2,04 %

Gefunden : C 31,20 % H 6,01 % Pb 60,67 % N 2,12 %

Molekulargewicht kryoskopisch (Benzol) : 683,2 g/mol

Die N-deuterierte Verbindung wurde entsprechend dargestellt. Hierzu wurden 0,3 g Kalium (7,7 mmol) mit ca. 2 ml $\text{ND}_3^{41)}$ zu Kaliumamid(D_2) umgesetzt. In den Substanzschenkel wurden 0,7 g Tri-i-propylbleichlorid (1,9 mmol) in 10 ml Ether suspendiert. Anschließend wurde bei -30°C KND_2 mit ND_3 überfiltriert. Nach einer Reaktionsdauer von 18 Std wurde die Reaktionsmischung wie bereits beschrieben aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 0,94 g (75,4 %).

Massenspektrum :

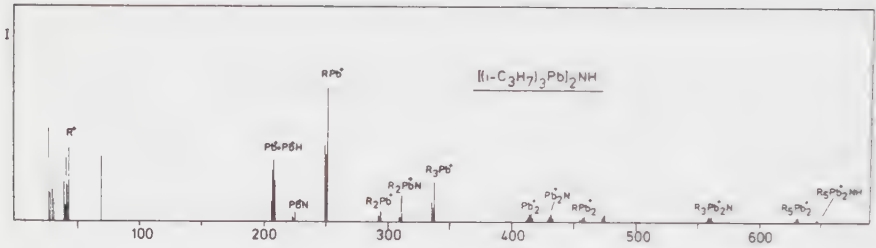
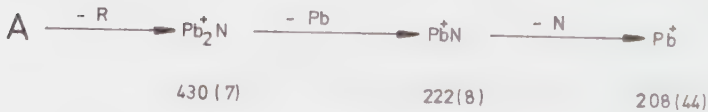
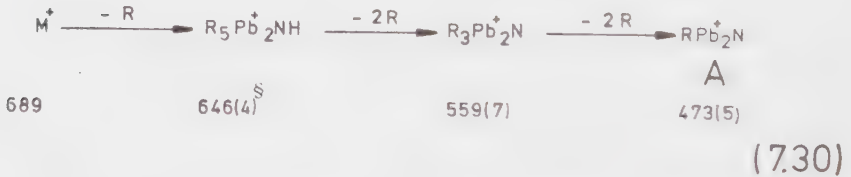


Abb. 7.9: Massenspektrum von Bis-tri-i-propylplumbylamin

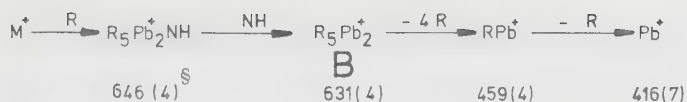
In Gleichung (7.30) und (7.31) sind mögliche Zerfallsreaktionen für das Bleiisotop ^{208}Pb dargestellt.



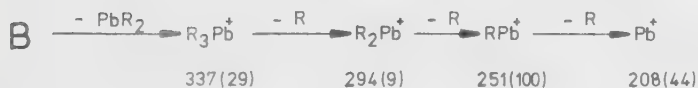
$\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$

$\S$) Intensität bezogen auf Basepeak = 100

Das Mutterion bei 689 tritt nur mit sehr geringer Intensität (kleiner als 1 %) im UV-Schreiber-Spektrum auf.



(7.31)



$R = i-C_3H_7$

\S) Intensität bezogen auf Basepeak = 100

Es zeigt sich auch in diesem Massenspektrum wieder, daß das Bruchstück der Masse 251, $(i-C_3H_7)Pb^+$, der Basepeak des Spektrums ist. Vermutlich haben Bruchstücke mit einer Alkyl-Gruppe am Bleiatom eine recht hohe Stabilität.

7.3 Darstellung und Charakterisierung von Neopentylblei-Verbindungen

7.3.1 Darstellung von Hexaneopentyl diplumban



Sowohl von Zimmer¹¹⁵⁾ als auch von Singh⁷⁷⁾ wurden bereits 1965 Neopentylblei-Verbindungen dargestellt. Die hier vorgestellte Vorschrift ist eine modifizierte Darstellung, resultierend aus den Erfahrungen über die Darstellung der entsprechenden t-Butylblei-Verbindungen.

In einem doppelwandigen Dreihalskolben wurden 4 g Magnesium (0,16 mol) mit 29,73 g Neopentylbromid (0,197 mol) in Tetrahydrofuran zur entsprechenden Grignard-Verbindung umgesetzt. Danach wurde der Kolben auf -20°C heruntergekühlt, und über einen Pulverdosierrichter wurden langsam 25 g Bleichlorid (90 mmol) hinzugegeben. Dabei verfärbte sich die Reaktionsmischung über hellgelb zu rot. Nachdem 30 min gerührt worden war, schlug die Farbe nach dunkelgrün um. Darauf wurde mit Eis hydrolysiert, die organische Phase mit Ether extrahiert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Es verblieb ein hellgelb gefärbter Feststoff (24 g entsprechend 95 % Ausbeute). Aus Petrolether konnte durch Umkristallisieren hellgelbe, schuppenförmige Kristalle isoliert werden.

Analyse : $(\text{neo-C}_5\text{H}_{11})_6\text{Pb}_2$ MG: 841,3

Berechnet : C 42,83 % H 7,91 % Pb 49,26 %

Gefunden : C 43,21 % H 7,32 % Pb 49,47 %

Molekulargewicht kryoskopisch (Benzol) : 796,4 g/mol

Massenspektrum:

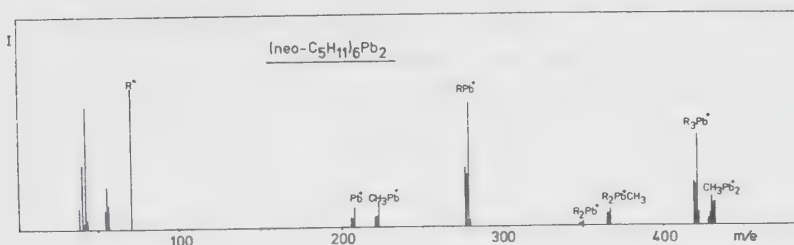


Abb. 7.10: Massenspektrum von Hexaneopentyldiplumban

Auch hier zeigt sich wie in den Massenspektren der übrigen Diplumbane das die Spaltung der Blei-Blei-Bindung der dominierende Zerfallsschritt ist. Während bei den t-Butyl- und i-Propyldiplumbanen jedoch nur die gesamten Alkylgruppen sukzessiv abgespalten werden, treten in diesem Spektrum auch Bruchstücke auf (z.B. CH_3Pb_2^+), die Umlagerungen der Alkylgruppen zugeordnet werden müssen. Aus diesem Grund ist auf eine Darstellung möglicher Zerfallsreaktionen verzichtet worden, da keine hochauflösenden Spektren vermessen werden konnten.

7.3.2 Darstellung von Trineopentylbleibromid



1 g Hexaneopentyl diplumban (1,2 mmol) wurde in Benzol gelöst, dazu wurde unter Rühren tropfenweise eine 1 %ige Bromlösung (Benzol) gegeben. Nach ca. 25 ml Brom-Zugabe wurde Brom nicht mehr entfärbt. Darauf wurde im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Es kristallisierten 0,97 g hellgelber Nadeln (82 %) aus, die sich ohne zu schmelzen bei 145°C zersetzten.

Analyse: $(\text{neo } -\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{PbBr}$ MG: 500,5

Berechnet : C 36,00 % H 6,65 % Pb 41,40 % Br 15,96 %

Gefunden : C 35,45 % H 7,67 % Pb 40,67 % Br 16,21 %

Molekulargewicht kryoskopisch (Benzol): 494,6 g/mol

Massenspektrum:

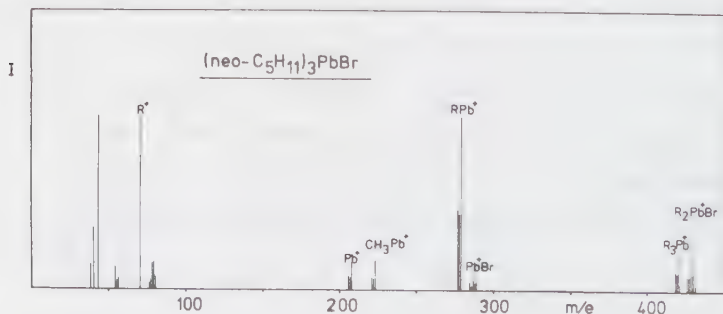
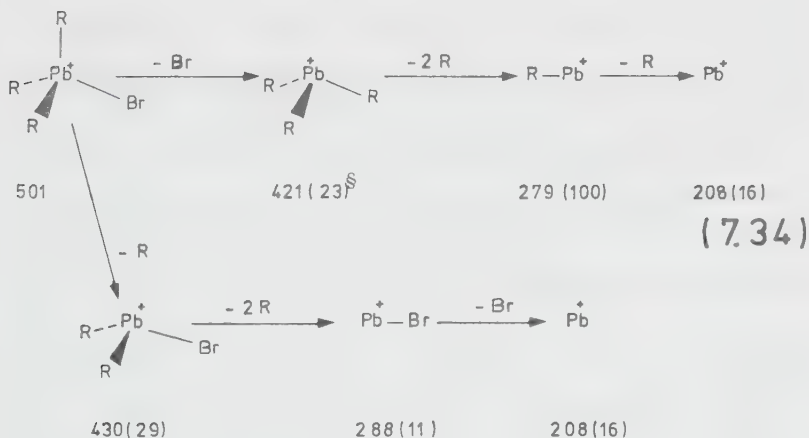


Abb. 7.11: Massenspektrum von Trineopentylbleibromid

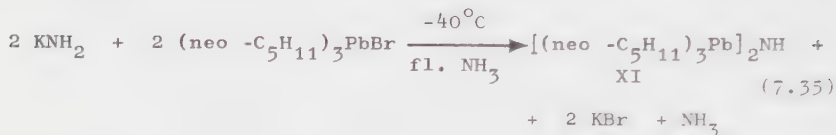
In der Gleichung (7.34) ist eine mögliche Zerfallsreihe zur Interpretation des Massenspektrums für das Blei-Isotop ^{208}Pb dargestellt. Wie bereits für andere Massenspektren diskutiert, findet sich auch hier für das Bruchstück RPb^+ (279) der Peak mit der größten Intensität. Das Mutterion bei 501 konnte nicht beobachtet werden. Im Gegensatz zum Massenspektrum von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PbCl}$ (siehe Kap. 7.2.2) werden die Alkylgruppen nicht sukzessiv abgespalten. Außerdem sind Anzeichen für eine Umlagerung in der Alkylgruppe zu beobachten ($233 = \text{CH}_3\text{Pb}^+$).



R = neo $\text{-C}_5\text{H}_{11}$

§) Intensität bezogen auf Basepeak = 100

7.3.3 Darstellung von Bis[tri-neopentylplumbyl]-amin



In einem Frittenschenkel einer Zweischenkel-Druckapparatur wurde 0,316 g Kalium (8 mmol) eingewogen, um daraus mit Rost als Katalysator, wie beschrieben Kaliumamid darzustellen. Danach wurde ein Substanzschenkel mit 1 g Tri-neopentylbleibromid (1,2 mmol), gelöst in ca. 10 ml Ether, angekoppelt. Das frisch dargestellte Kaliumamid wurde bei -40°C in Ammoniak gelöst und in den Substanzschenkel überfiltriert. Sofort färbte sich die Reaktionsmischung dunkel bis schwarz. Die Mischung wurde für 10 Std bei -40°C gerührt, anschließend das gesamte Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und wie beschrieben mit frischem Ether extrahiert und die etherische Lösung in einen Herzkolben überführt. Die Ausbeute betrug 0,55 g Bis[tri-neopentylplumbyl]-amin (64 %). Das Amin ist eine hellbraune, hochviskose Flüssigkeit, $\text{Fp} = 0^\circ\text{C}$.

Analyse: $[(\text{neo-C}_5\text{H}_{11})_3\text{Pb}]_2\text{NH}$ MG : 856,3

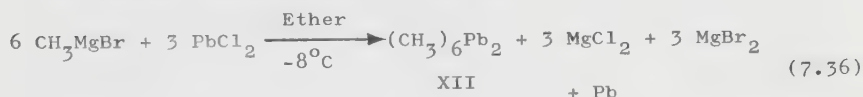
Berechnet : C 42,08 % H 7,89 % Pb 48,40 % N 1,64 %

Gefunden : C 41,89 % H 7,41 % Pb 49,12 % N 1,58 %

Molekulargewicht kryoskopisch (Benzol) : 847,9 g/mol

7.4 Darstellung und Charakterisierung von Methylblei-Verbindungen

7.4.1 Darstellung von Hexamethyldiplumban



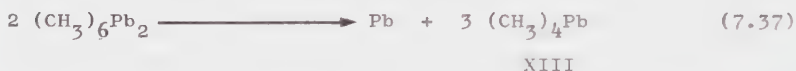
Die Darstellung dieser Organoblei-Verbindung wurde bereits 1938 von Calingaert¹¹⁶⁾ beschrieben und 1976 von Arnold und Wells⁷⁸⁾ in modifizierter Form veröffentlicht. Die hier beschriebene Darstellung lehnt sich an die Arbeiten von Arnold und Wells⁷⁸⁾ an.

Zu einer Lösung von Methylmagnesiumbromid, die aus 13 g Magnesium (0,5 mol) und 60 g Methylbromid (0,6 mol) in 250 ml Ether hergestellt worden war, wurde unter Eiskühlung in kleinen Portionen über einen Pulverdosierrichter 139 g frisch getrocknetes Bleichlorid (0,5 mol) hinzugegeben. Die Reaktion wurde in einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler durchgeführt. Während der Zugabe von Bleichlorid änderte sich die Farbe der Reaktionsmischung von rot über gelbgrün nach schwarz, wobei Ausscheidung von metallischem Blei beobachtet wurde. Nach 30 min Rühren wurde der Grignard mit Eis hydrolysiert. Die organische Phase, die mit Ether extrahiert wurde, war gelbgrün gefärbt. Nach Trocknung über Natriumcarbonat und Abziehen des Lösungsmittels, konnten 25,5 g (Ausbeute 61 %) gelbgrün gefärbter Kristalle isoliert werden. Die Bleianalyse ergab 82,3 % (theoretischer Wert für Hexamethyldiplumban : 82,1 %). Hexamethyldiplumban kristallisiert in hexagonalen Platten aus, und

wird photochemisch und thermisch (schon bei Zimmertemperatur) unter Blei-Ausscheidung rasch zersetzt ($F_p = 39^\circ\text{C}$).

Da diese Organoblei-Verbindung bereits sehr sorgfältig von den oben genannten Autoren charakterisiert worden war, wurde die Verbindung ohne nähere Untersuchung zum Tetramethylplumban umgesetzt.

7.4.2 Darstellung von Tetramethylplumban



In einer Destillationsapparatur wurden 25,5 g Hexamethyldiplumban XII (0,05 mol) vorsichtig erhitzt (Explosionsgefahr!) und das bei der Disproportionierung entstehende Tetramethylplumban abdestilliert. Das Produkt war eine farblose Flüssigkeit, $K_p = 110^\circ\text{C}$. Die Ausbeute betrug 17,08 g (84,3 %)

Massenspektrum:

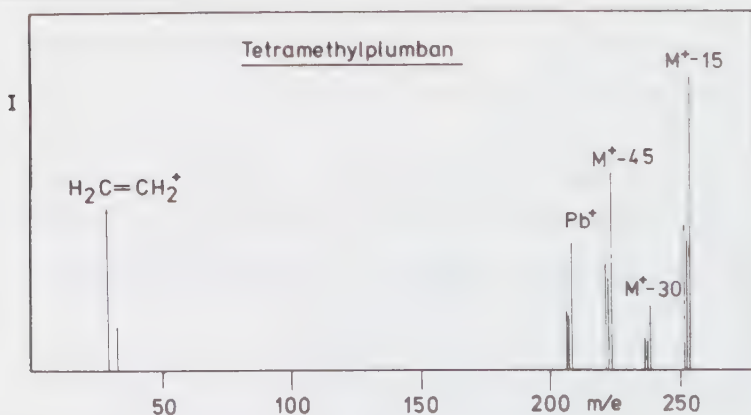


Abb. 7.12: Massenspektrum von Tetramethylplumban

Das Mutterion bei 268 wird im Spektrum nicht beobachtet. Der Basepeak des Spektrum bei 253 kann dem $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ Kation zugeordnet werden. Die weiteren Bruchstücke werden durch sukzessive Abspaltungen von Methylgruppen gebildet.

7.4.3 Darstellung von Trimethylbleibromid



45 g Tetramethylplumban (0,17 mol) wurden mit 85 ml Ether gemischt und in einem doppelwandigen 250 ml Kolben auf eine Reaktionstemperatur von -70°C abgekühlt. Unter Rühren wurden 26,7 g Brom (0,17 mol), die in 10 ml Chloroform gelöst worden waren, tropfenweise hinzugegeben. Dabei wurde Brom sofort entfärbt und ein weißer Niederschlag fiel gleichzeitig aus. Die Reaktionsmischung wurde darauf sofort über eine Fritte abgenußt und der Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen. Das weiße Rohprodukt wog 47,24 g (Ausbeute: 84,5 %) und wurde aus Ether umkristallisiert. Es konnten feine weiße Nadeln isoliert werden, die bei 133°C unter Zersetzung schmolzen.

Analyse : $(\text{CH}_3)_3\text{PbBr}$

MG: 332,2

Berechnet :	C	10,85 %	H	2,73 %	Pb	62,37 %	Br	24,05 %
Gefunden :	C	9,72 %	H	3,39 %	Pb	62,03 %	Br	24,86 %

Molekulargewicht kryoskopisch (Benzol) : 321,4 g/mol

Massenspektrum:

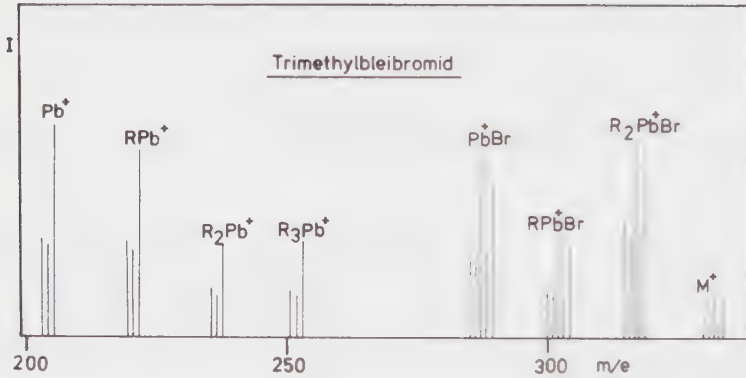
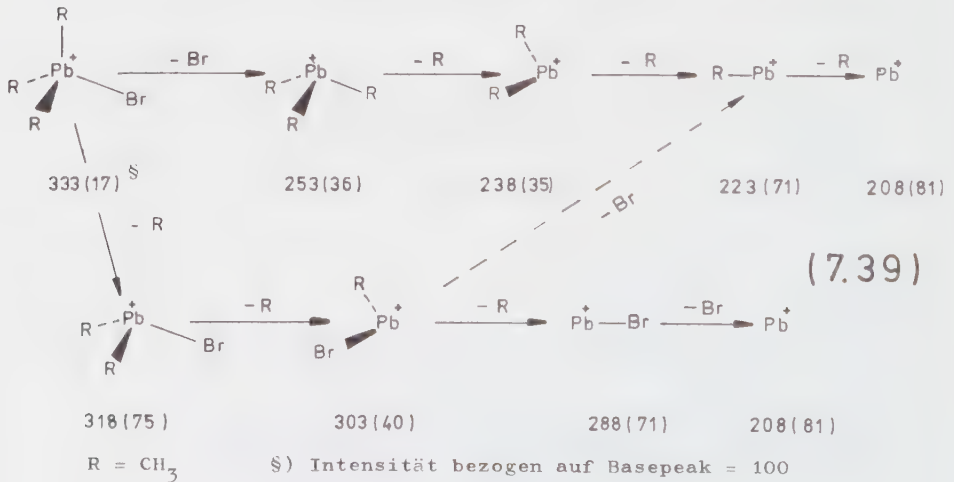


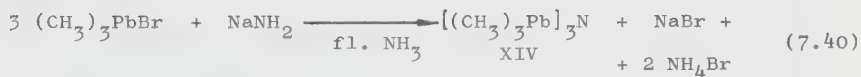
Abb. 7.13: Massenspektrum von Trimethylbleibromid

In der Gleichung (7.39) sind mögliche Zerfallsreaktionen zur Interpretation des Massenspektrums bezogen auf ^{208}Pb dargestellt.



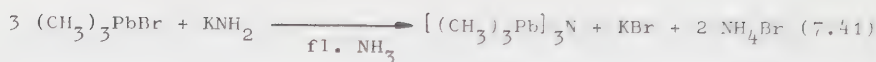
In Analogie zu den bereits diskutierten Trialkylbleihalogeniden findet man im Massenspektrum von Trimethylbromid auch das Mutterion bei 334. Aus der Isotopenverteilung des Broms, ^{79}Br (50 %) und ^{80}Br (50 %), lassen sich deutlich alle Brom enthaltenden Fragmente im Spektrum zuordnen.

7.4.4 Darstellung von Tris[trimethylplumbyl]-amin



2,16 g Trimethylbleibromid (6,5 mmol) wurden zusammen mit 0,22 g Natriumamid (5,6 mmol) in einem Substanzschenkel in 10 ml Ether suspendiert. Darauf wurde ein Frittenschenkel angekoppelt, in den dann ca. 10 ml Ammoniak einkondensiert wurden. Schließlich wurde der Ammoniak bei -25°C in den Substanzschenkel überfiltriert. Die Reaktionsmischung wurde 36 Std bei dieser Temperatur gerührt, dabei färbte sich die Mischung hellgrau. Bevor das Lösungsmittel bei -33°C abgezogen wurde, konnte in der Apparatur nur der NH_3 -Partialdruck von 1,3 atm gemessen werden. Anzeichen für eine mögliche Spaltung der PbC-Bindung unter NH_3 -Entwicklung konnten nicht beobachtet werden. Über einen neuen Frittenschenkel wurde der zurückgebliebene Feststoff mit frischem Ether extrahiert. Es konnten anschließend 0,81 g eines gelb gefärbten Feststoffes isoliert werden (Ausbeute: 48,5 %).

Zur Erhöhung der Ausbeute wurde auf gleiche Art an Stelle von NaNH_2 mit Kaliumamid durchgeführt.



Jedoch konnte unter den oben angegebenen Bedingungen nur ein schwarzer, in Ether unlöslicher Feststoff isoliert werden. Schon Schmitz-Du Mont und Jansen¹¹⁷⁾ beschrieben eine schwarze, explosive Bleiverbindung als Reaktionsprodukt der Ammonolyse-reaktion von Diphenylbleiiodid, als Folge der Spaltung der Blei-Kohlenstoff-Bindungen. Daher wurden die weiteren Versuche bei -60°C durchgeführt.

So wurden z.B. 0,46 g Kalium (11,8 mmol) mit ca. 10 ml NH_3 zu KNH_2 umgesetzt. In einem Substanzschenkel wurden 1,22 g Trimethylbleibromid (3,7 mmol) in 20 ml Ether suspendiert und bei -60°C mit KNH_2 umgesetzt. Bei dieser Reaktion konnten 0,64 g (68 %) des bereits beschriebenen Feststoffes isoliert werden. Der Einsatz von Lithiumamid vergrößerte die Ausbeute und ermöglichte eine schonendere Reaktionsführung. So konnte die Reaktionstemperatur auf -10°C erhöht werden und gleichzeitig die Ausbeute auf 74 % gesteigert werden.

Analyse: $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_3\text{N}$ MG: 770,9

Berechnet: C 14,02 % H 3,50 % Pb 80,66 % N 1,82 %

Gefunden : C 13,98 % H 4,01 % Pb 80,54 % N 1,47 %

Molekulargewicht kryoskopisch (Benzol) : 753,6 g/mol

Massenspektrum:

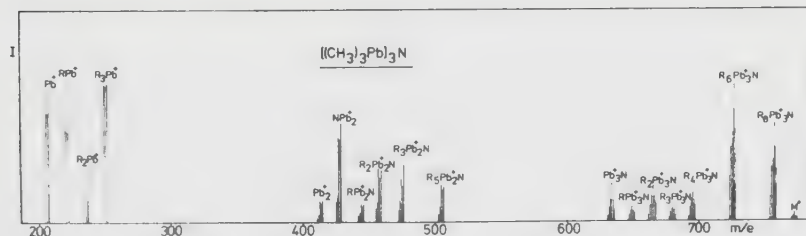


Abb. 7.14: Massenspektrum von Tris[trimethylplumbyl]-amin

Das Massenspektrum wird durch drei Bereiche charakterisiert, in denen jeweils die Methylgruppen an den Bleiatomen abgespalten werden.

7.5 Spektrenkatalog der dargestellten Organoblei-Verbindungen

7.5.1 Zur Aufnahme der IR-Spektren

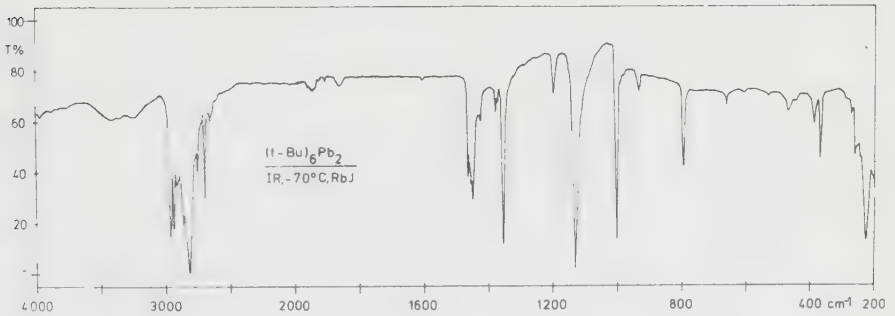
Die Infrarot-Spektren wurden im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} mit einem Gitterspektrometer Modell 325^{§)} aufgenommen. Flüssige Proben wurden als Kapillarfilm zwischen 0,025 und 0,2 mm vermessen, Festsubstanzen in einem Rubidiumjodid-Preßling. Mittels einer Tieftemperatur - Küvette wurden sowohl gekühlte Preßlingsspektren als auch Flüssigkeitsspektren vermessen. Die Proben wurden mit einem Kryostaten UK 80 DW^{§§)} gekühlt. Der Temperaturverlauf wurde mit einem Thermoelement PT 100 innerhalb der Küvette während der IR-Messungen verfolgt.

Die Ramanspektren wurden, wie in Kap. 8.1.7 ausführlich dargestellt wird, in einer drehbaren Tieftemperatur-Küvette vermessen.

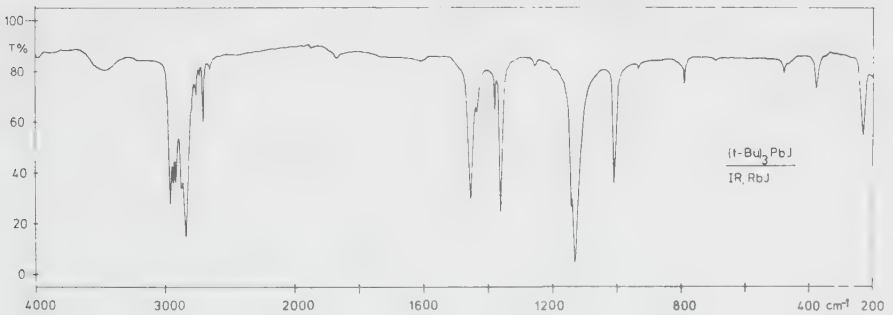
§) Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen

§§) Firma Lauda, Dr. Wobster KG, Lauda

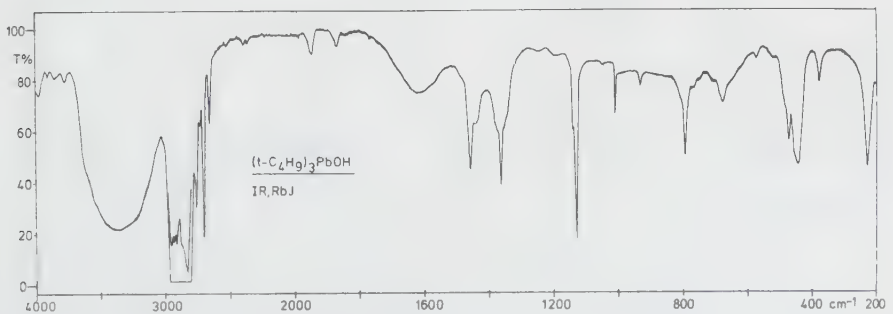
7.5.2 IR-Spektren



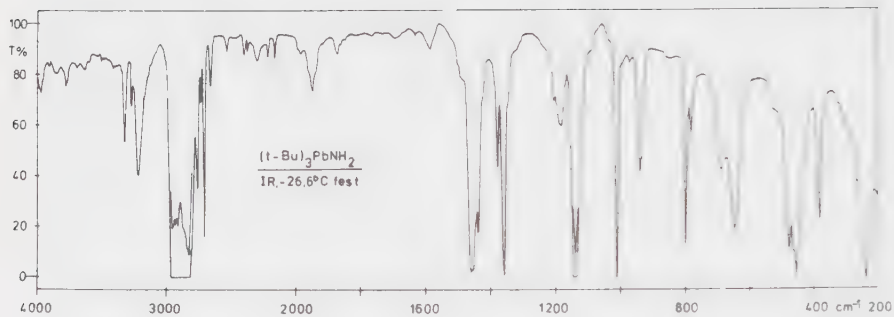
Spektrum: 1



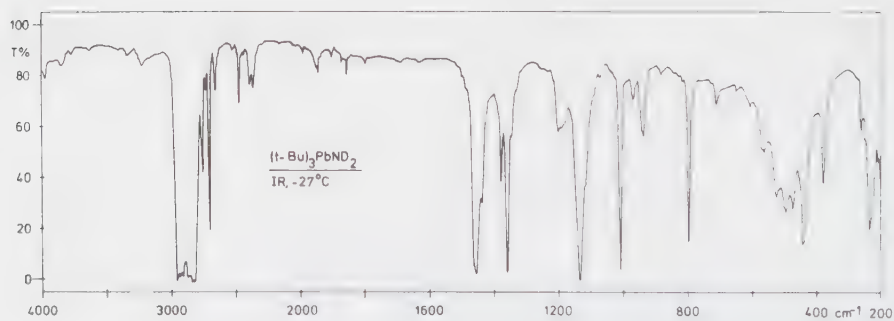
Spektrum: 2



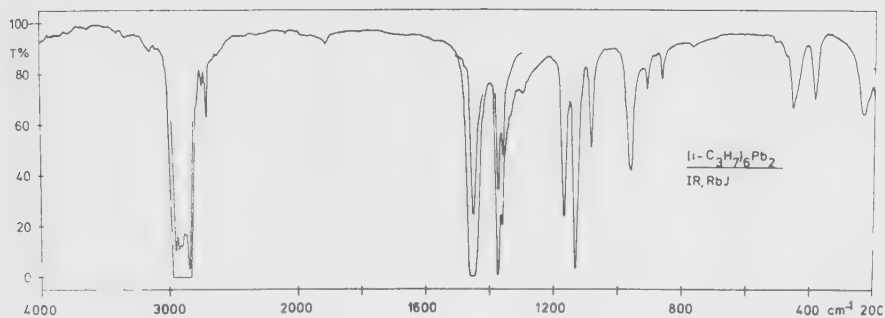
Spektrum: 3



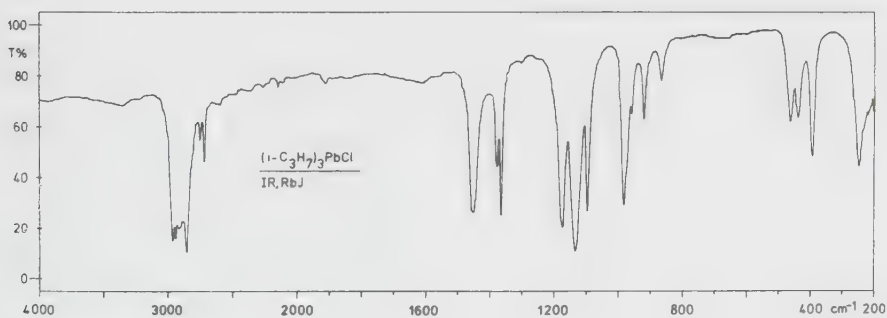
Spektrum: 4



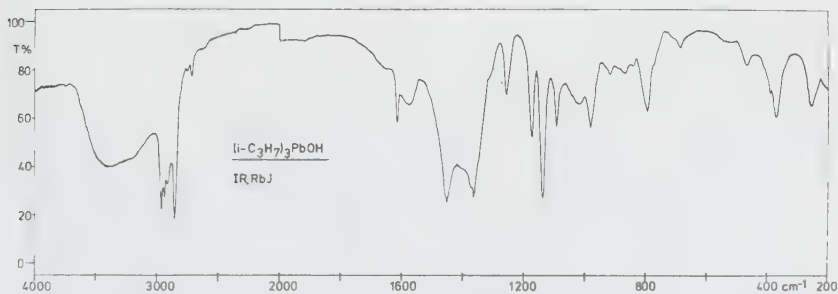
Spektrum: 5



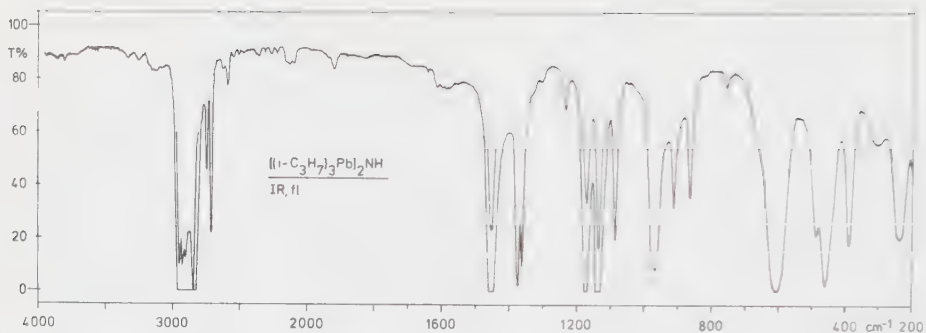
Spektrum: 6



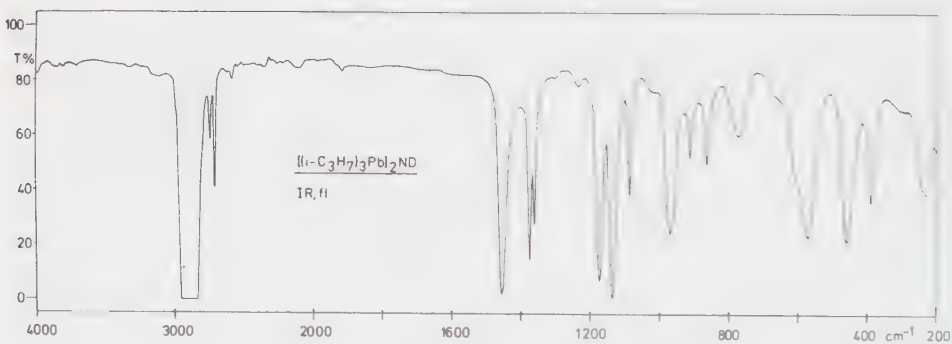
Spektrum: 7



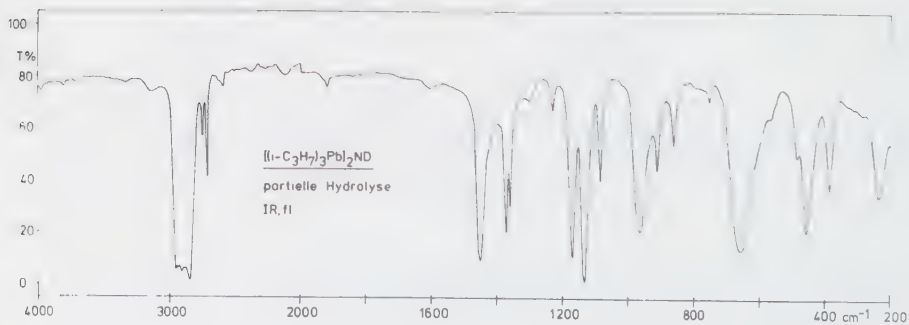
Spektrum: 8



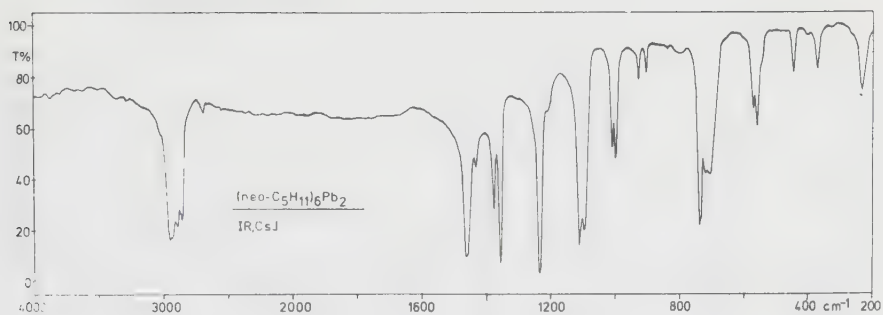
Spektrum: 9



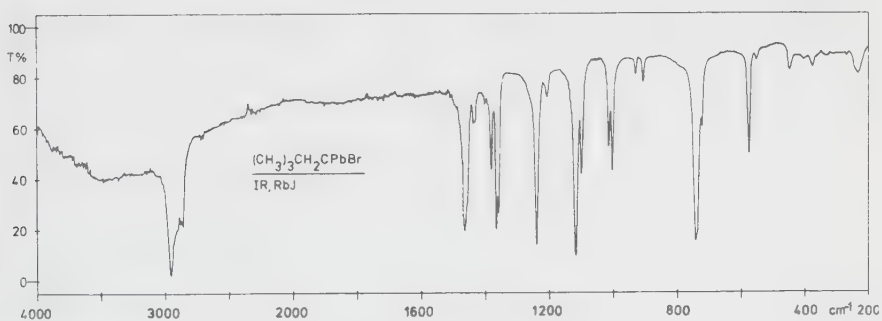
Spektrum: 10



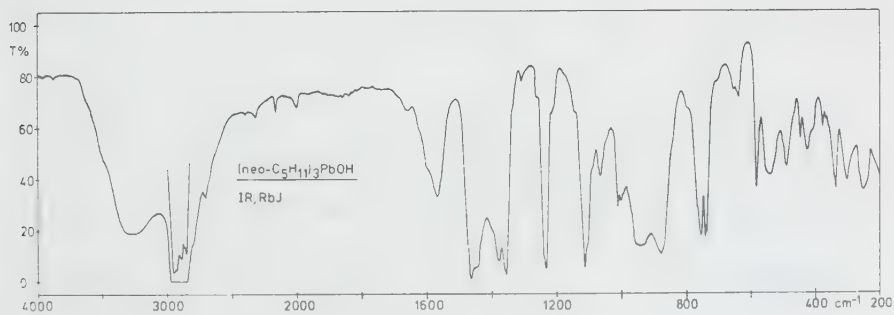
Spektrum: 11



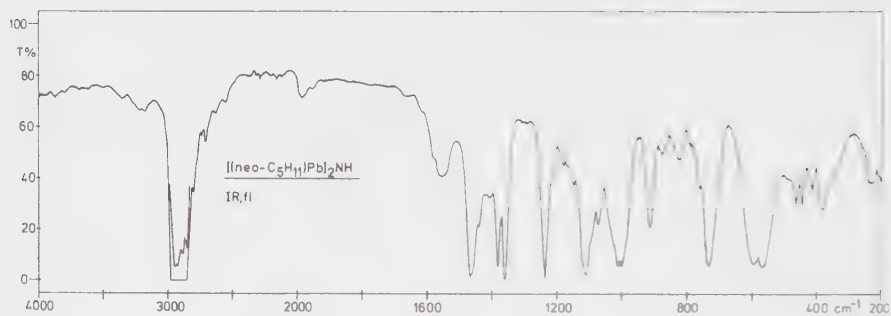
Spektrum: 12



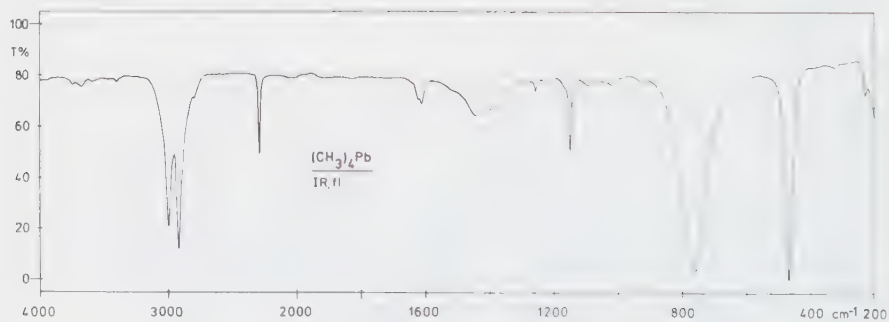
Spektrum: 13



Spektrum: 14

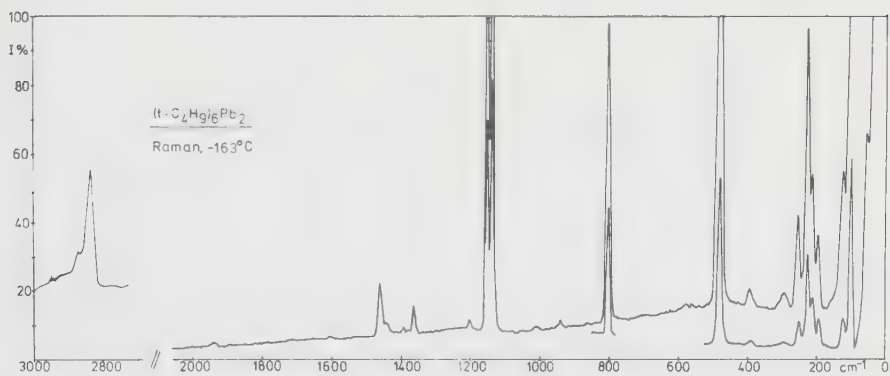


Spektrum: 15

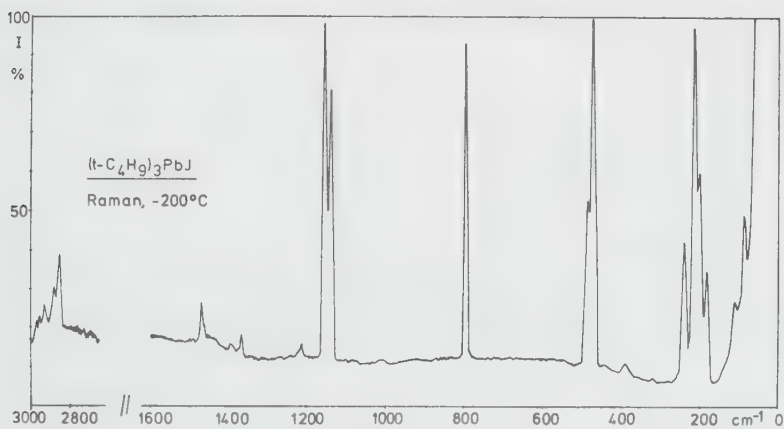


Spektrum: 16

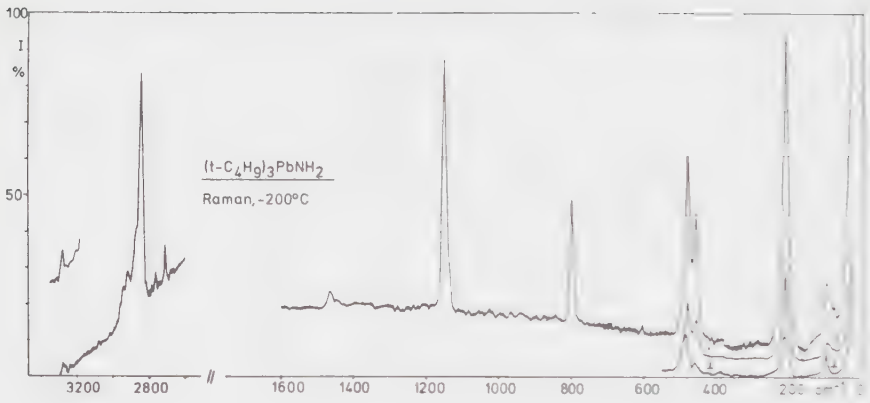
7.5.3 Raman-Spektren



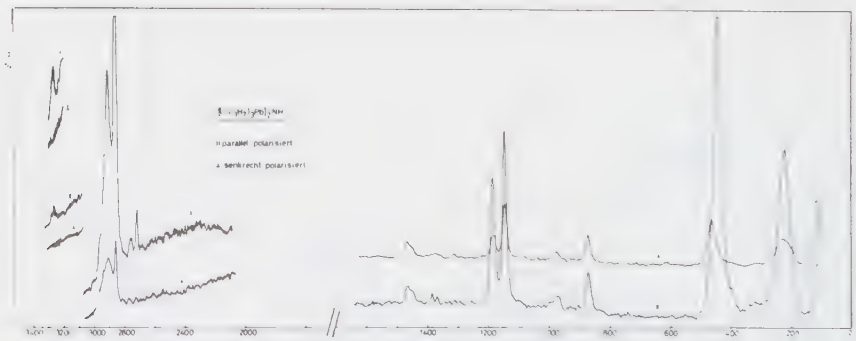
Spektrum: 17



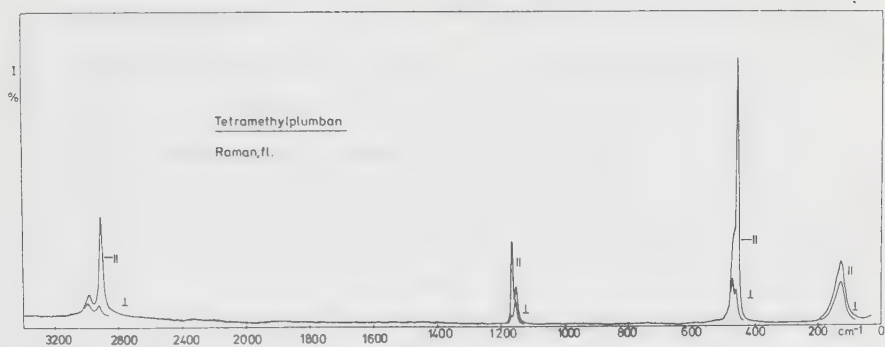
Spektrum: 18



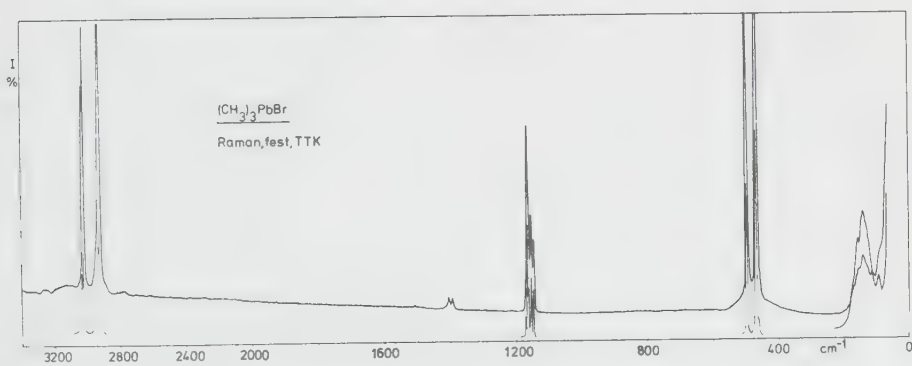
Spektrum: 19



Spektrum: 20



Spektrum: 21



Spektrum: 22

7.5.4 Ausgewählte Schwingungsplots

Einige ausgewählte Molekülschwingungen sind nach einem Fortran-Programm nach Schneider¹²³⁾ mit Hilfe eines Bensonplotters im folgenden abgebildet. Die absoluten Schwingungsamplituden der nach der Normalkoordinatenanalyse berechneten Normal-schwingungen der inneren Gerüste sind mit dem Faktor 10 multipliziert und zeichnerisch dargestellt, um so die Auslenkungen der schweren Atome, die im Vergleich zu den Bindungslängen nur sehr klein sind, zu verdeutlichen.

a) Schwingungen des PbNH_2 -Gerüsts:



$\nu_s(\text{NH}_2)$



$\nu_{as}(\text{NH}_2)$



$\delta(\text{NH}_2)(A')$



$\omega(\text{NH}_2)(A')$

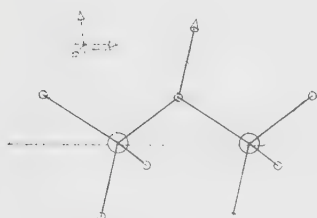


$\nu(\text{PbN}) (\text{A}')$

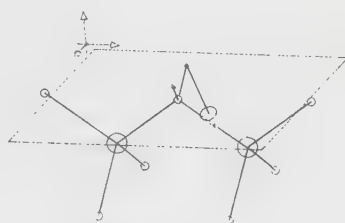


$\rho(\text{NH}_2) (\text{A}'')$

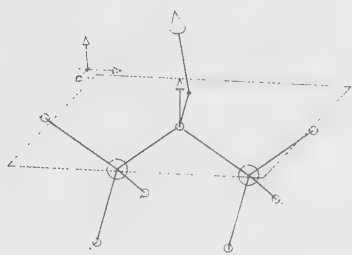
b) Schwingungen des Pb_2NH -Gerüsts



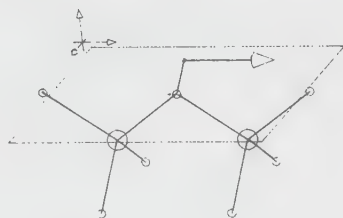
$\nu(\text{NH}) (\text{A}')$



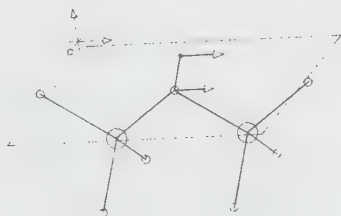
$\delta(\text{NH}) (\text{A}')$



$\nu(\text{Pb}_2\text{N}) (\text{A}')$

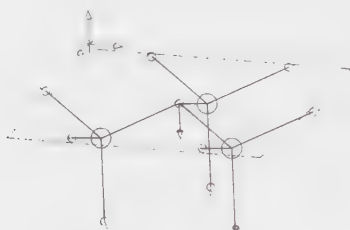


$\delta(\text{NH}) (\text{A}'')$

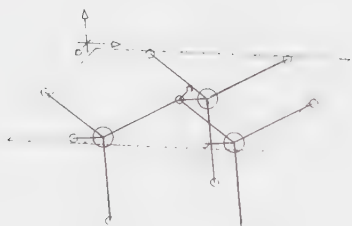


$\nu(\text{Pb}_2\text{N}) (\text{A}'')$

c) Schwingungen des Pb_3N -Gerüstes



$\nu(\text{Pb}_3\text{N}) (A_1)$



$\nu(\text{Pb}_3\text{N}) (E)$



$\nu(\text{Pb}_3\text{N}) (E)$

8. Analyse bleiorganischer Verbindungen

8.1. Analyse der dargestellten Organoblei-Verbindungen

8.1.1. Bestimmung des Bleigehaltes

Ca. 50 mg der zu untersuchenden bleiorganischen Verbindung werden in einem 300 ml Erlenmeyer-Kolben mit konzentrierter Salpetersäure versetzt. Durch Erwärmen wird die Organoblei-Verbindung quantitativ zerstört. Nebenreaktionen brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da anschließend immer Blei(II)-nitrat vorliegt. Nach dem Abkühlen wird mit destilliertem Wasser verdünnt und mit 50 mg einer Xylenolorange-Indikator-Verreibung (1 g Xylenolorange mit 99 g Kaliumnitrat⁷⁹⁾) hinzugegeben. Danach wird solange festes Hexamethylentetramin hinzugesetzt, bis sich die Lösung rot (pH 5,6) färbt. Anschließend wird mit 0,01-M-Titriplex-III -Lösung (E. Merck, Darmstadt, Art. 9992) von rot nach gelb titriert.

8.1.2. Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehaltes

Zur Bestimmung des CH-Gehaltes der Proben werden ca. 5 mg Organoblei-Verbindung in einem Quarzschiffchen eingewogen, mit 20 mg Wolframtrioxyd bedeckt (zur Vermeidung von Explosionen) und in einem CH-Analysengerät^{§)} im Sauerstoffstrom verbrannt.

§) Mikrostandard, Firma Heraeus, Hanau

8.1.3. Halogenbestimmung

Willemsens und van der Kerk²⁾ beschreiben für Organoblei-Verbindungen mit ionisch gebundenem Halogen eine direkte Titration in Ethanol oder Aceton mit Silbernitrat, für kovalent gebundenes Halogen dagegen einen Aufschluß in einer Wurtzschmidt-Bombe mit Natriumperoxid. Wir fanden, daß mit der Halogenbestimmung nach Volhard sehr gute Ergebnisse erzielt werden konnten. Dabei wurde z.B. bei einer Einwaage von 63 mg $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbI}$ nach einer Zugabe von 6 ml 0,05-M-Silbernitrat-Lösung die Organoblei-Verbindung mit konzentrierter Salpetersäure unter Erwärmen aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird mit ca. 50 ml Wasser verdünnt, der Niederschlag von AgI abfiltriert und mit 0,01-M-Ammoniumthiocyanat-Lösung zurücktitriert. Der Verbrauch betrug 2,7 ml, was einem Gehalt von 27,19 % Iod entspricht.

8.1.4 Bestimmung des Stickstoffgehaltes

Der Stickstoffgehalt der Organoblei-Verbindungen wurde nach der Methode nach Kjeldahl⁸⁰⁾ bestimmt. So wurden z.B. zur N-Bestimmung von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PbNH}_2$ 78,7 mg in einem Kjeldahl-Kolben mit 10 ml konz. H_2SO_4 aufgeschlossen und durch Wasserdampfdestillation der NH_3 in eine Vorlage von 40 ml 0,01-M-HCl überführt. Bei der Rücktitration der vorgelegten HCl wurde ein Verbrauch von 17,7 ml gefunden, was einem Gehalt von 3,15 % Stickstoff entspricht.

8.1.5 Bestimmung der Molmassen

Die Molmassen der Organoblei-Verbindungen wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt^{§)}. Als Eichsubstanz wurde 4,4-Dihexyloxy-azoxybenzol (E. Merck, Darmstadt, Art. 2960) benutzt.

8.1.6 Aufnahme der Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer MAT CH 5^{§§)} aufgenommen. Die Elektronenenergie betrug 70 eV, der Elektronenstrom 100 mA. Die Probeneingabe erfolgte über Direkteinlaß bei einer Temperatur der Ionenquelle von 250°C. Die Bruchstücke wurden mit dem Varian-Data-System SS 100 registriert.

8.1.7 Zur Aufnahme der Raman-Spektren

Die Raman-Spektren wurden an einem Raman-Spektrometer^{§§§)} mit Dreifachmonochromator aufgenommen. Als Erregerquelle dienten ein Argon-Ionenlaser (ca. 700 mW bei 19436 cm^{-1}) und ein Helium-Neon-Gaslaser (135 mW bei 15802 cm^{-1})^{§§§§)}.

§) Universal-Temperatur-Messgerät und thermoelektrisches Kühlgerät zur Kryoskopie, Fa. Knauer, Berlin

§§) Firma Varian, Bremen (für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen danke ich Frau G. Wagner)

§§§) Modell Cary 82, Fa. Varian, Cary Instruments, Monrovia (Kalif.)

§§§§) Fa. Spectra Physics, Mountain View, (Kalifornien)

Die Anregung der Raman-Spektren der Organoblei-Verbindungen mit dem Argon-Ionenlaser war mit Ausnahme der farblosen Methylblei-Verbindungen nicht möglich. Dagegen absorbierten die gelb gefärbten Verbindungen in den Kapillaren das Laserlicht, wobei sofortige Zersetzung unter Bleiabscheidung bei Zimmertemperatur zu beobachten war. Auch eine Kühlung der Kapillare mit flüssigem Stickstoff konnte die lokale Überhitzung mit gleichzeitiger Zersetzung der Probe nicht verringern. Dagegen erlaubte der Einsatz des Helium-Neon-Gaslasers die Spektroskopie an einigen gelb gefärbten flüssigen Organoblei-Verbindungen. Da jedoch in den festen Proben, trotz Filtration über Aktivkohle/ Al_2O_3 und mehrfachen Umkristallisierens, sich auf Grund thermischer oder photochemischer Zersetzung Bleispuren befanden, trat auch im roten Laserlicht Zersetzung der Probe auf. Hinzukam, daß auf Grund der geringen Rotempfindlichkeit des Photomultipliers und des dadurch höheren Rauschens, die Spektren nur sehr langsam registriert werden konnten. Daher ergab sich die Notwendigkeit, Proben über einen längeren Zeitraum unzersetzt zu erhalten.

Konstruktion einer drehbaren Tieftemperatur-Raman-Küvette

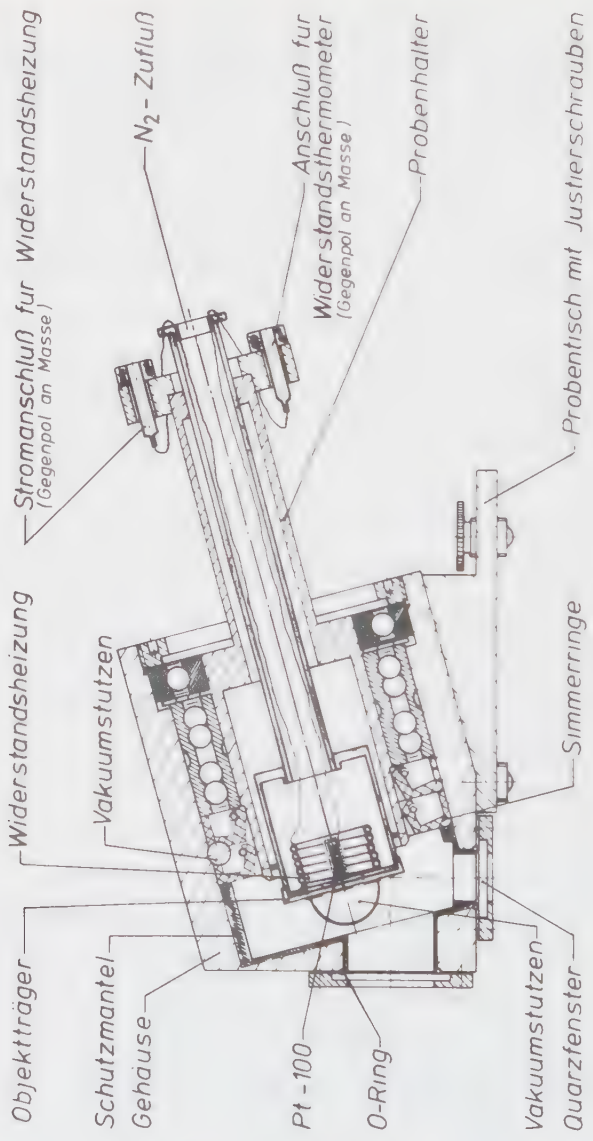
Kiefer und Bernstein⁹⁴⁾ beschreiben eine Meßanordnung zur Messung von Raman-Spektren farbiger und stark absorbierender Substanzen, wie z.B. KMnO_4 . Die Proben werden dabei rotiert, dadurch verteilt sich die eingestrahlte Leistung auf eine größere Fläche, so daß eine lokale Überhitzung verhindert wird und die Wärme an die Umgebung abgeführt werden kann.

Homburg und Preetz⁹⁵⁾ entwickelten eine rotierende Tieftemperaturzelle, die die Aufnahme von Raman-Spektren an rotierenden, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Proben erlaubte. Auf Grund dieser Erfahrungen bauten wir^{S)} ebenfalls eine drehbare Küvette (Abb. 8.1), die die Aufnahme von Raman-Spektren bei beliebigen Temperaturen bis herab auf -196°C ermöglicht.

Das Gehäuse der Küvette besteht aus Messing und ist so bemessen, daß es sich leicht auf dem Kreutztisch des Cary 82 montieren läßt. Die Proben werden als KBr-Preßlinge auf dem Objektträger des drehbaren Probenhalters mit Leitsilber zur Wärmeübertragung fixiert. Der Probenhalter besteht aus einem inneren Rohr aus Neusilber, über das flüssiger Stickstoff in den Kopf des Probenhalters verbracht wird. Über ein Thermoelement PT 100, im Probenhalter direkt unter der Probe, läßt sich die Temperatur während der Messung kontrollieren und über eine Widerstandsheizung im Kopf des Probenhalters zwischen $+30^{\circ}\text{C}$ und -196°C einstellen. Der gesamte Probenhalter wird von Simmerringen vakuumdicht zum Probenraum hin verschlossen. Über einen Vakuumstutzen wird der Bereich zwischen den Simmerringen evakuiert. Der Laserstrahl fällt über ein Quarzfenster an der Unterseite der Küvette auf die Probe. Das gestreute Ramanlicht wird im Winkel von 90° durch ein weiteres Quarzfenster zum Spektrometer hin beobachtet. Die Quarzfenster sind über O-Ringe vakuumdicht verschlossen. Es wurde darauf verzichtet, den Probenhalter über einen Motor anzutreiben. Durch die Kräfte,

S) Herrn Dr. H. Willner danke ich für Anregungen zur Konstruktion der Küvette, die in den Werkstätten der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum gebaut wurde.

Abb.8.1: Tieftemperatur – Ramanküvette



die während des Rotierens der Probe auftreten, wäre eine genaue Justage der Küvette auf dem Kreuztisch nicht möglich. Der Durchmesser der Preßlinge wurde mit 10 mm kleiner gehalten als der drehbare Probenhalter. Die Probe selbst wurde erst nach der Justage in den Laserstrahl gedreht, so daß das Raman-spektrum von einem unzersetzten Teil der Probe beobachtet werden kann.

8.1.8 Zur Lösungsmittelkompensation von IR-Tiefemperatur-Spektren

Bei Verwendung der IR-Tiefemperatur-Küvette und durch die damit verbundene fehlende Symmetrie zwischen Vergleichs- und Probenstrahl ist es recht schwierig, die Lösungsmittel-Absorptionsbanden vollständig zu kompensieren. Daher wurde ein Fortran-Programm zur Bildung von Differenzspektren entwickelt, dessen Protokoll im Anhang 10.1 aufgeführt ist.

Zur Bildung der Differenzspektren werden die Transmissionswerte digital auf Lochstreifen abgespeichert und an einem Rechner bearbeitet^{§) 118)}.

In der Abb. 8.3 wurde als Beispiel ein Spektrum von Bis [tri-i-propylplumbyl]-amin(D) in n-Hexan nach Kompensation des Lösungsmittels dargestellt. In der Abb. 8.2 sind die Spektren des reinen Lösungsmittels und der Lösung abgebildet. Zur Bildung des Differenzspektrums wurde in Abb. 8.2 ein Bereich von

§) Herrn P. Zinn danke ich für Diskussionshilfen.

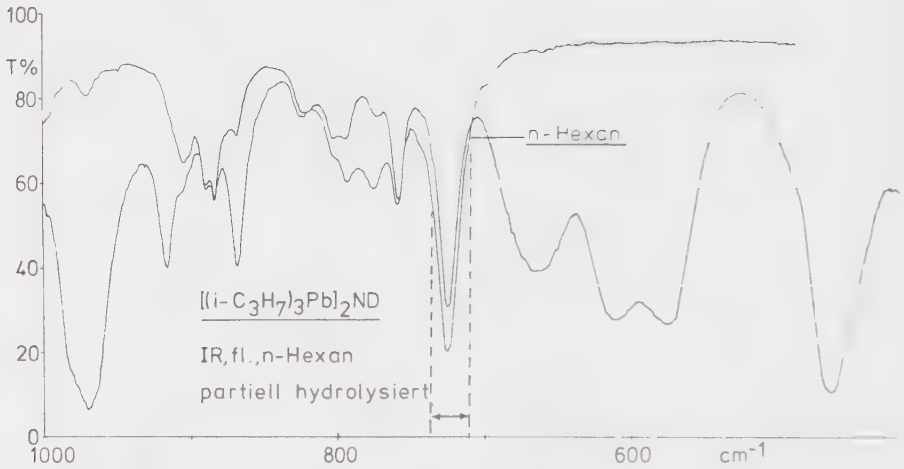


Abb. 8.2 : IR-Spektrum von $[(i-C_3H_7)_3Pb]_2ND$ und n-Hexan bei $-30^\circ C$ nach Digitalisierung

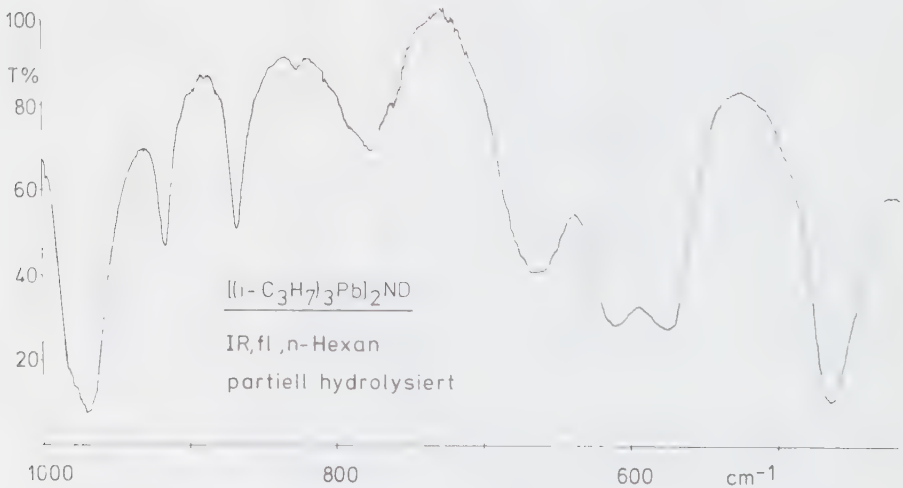


Abb. 8.3 : Differenzspektrum nach Kompensation des Lösungsmittels

43 Meßpunkten zwischen 716 und 733 cm^{-1} ausgewählt, um die Absorptionsbande von n-Hexan bei 720 cm^{-1} wegzukompensieren. Aus diesen 43 Meßpunkten wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine Anpassung der Lösungsmittel-Extinktionswerte vorgenommen. Ausgeglichen wurde die Summe der Abweichungsquadrate:

$$\sum \delta^2 = \sum (E_{i\text{Lsg}} - a E_{i\text{Lsgmtl}} + b)^2 \quad (8.1)$$

$E_{i\text{Lsg}}$: Extinktionswerte der Lösung

$E_{i\text{Lsgmtl}}$: Extinktionswerte des Lösungsmittels

Für a und b wurde in diesem Beispiel der Abb. 8.2 und 8.3 die Werte 0,746 und -0,013 ermittelt. Der Korrelationskoeffizient beträgt 0,995. Das Differenzspektrum der Abb. 8.3 zeigt nur ein geringes Rauschen, daß durch die Auswahl einer größeren Anzahl von Meßpunkten verringert werden kann, so daß weitere Glättungsprozeduren überflüssig sind.

8.2. Stand der quantitativen Blei-Bestimmung in Luftproben

Die extreme Giftigkeit von Organoblei-Verbindungen auf den menschlichen Organismus ist durch eine Reihe von Veröffentlichungen eindeutig bewiesen⁸¹⁾. Dabei ist sowohl die Kontamination des menschlichen Körpers über die Haut, als auch über die Atemwege zu berücksichtigen. Während dieser Arbeit wurde zwar nur im Labormaßstab, d.h. in geringen Mengen unter Einhaltung der notwendigen Sicherheitsvorkehrungen (wie Arbeiten unter dem Abzug und mit Gummihandschuhen) an Organoblei-Ver-

bindungen gearbeitet, dennoch mußte der kontinuierlichen Aufnahme kleiner Dosen und der damit verbundenen Kumulation Rechnung getragen werden. Es erschien daher notwendig, die Arbeitsplatzkonzentration an organischen Bleiverbindungen zu bestimmen, unter besonderer Berücksichtigung von Momentanbelastungen bei chemischen Umsätzen.

Die Bestimmung von Organoblei-Verbindungen in Luftproben wurde im Rahmen der Diskussionen um die Begrenzung des Tetraethyl- und Tetramethylplumbans in Kraftstoffen in einer großen Zahl von Veröffentlichungen untersucht. So haben Magyar und Vonmont⁸²⁾ den Gesamtbleigehalt im Züricher Schwebestaub bestimmt, indem sie die Luftproben durch Glasfaserfilter zogen. Die Filter wurden anschließend mit konz. Salpetersäure behandelt, um das Blei herauszulösen, das dann in einer Graphitrohr-Küvette mittels der Atomabsorptionsspektroskopie untersucht wurde. Zum Vergleich wurden aus den Filtern Segmente herausgeschnitten, die mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestimmt wurden. Im Gegensatz dazu verwendeten Szivós und Mitarbeiter⁸³⁾ Membranfilter, die den Vorteil haben, einheitliche Porengröße zu haben und einen geringeren Untergrund an Metallspuren. Durch diese Filter wurden Luftproben zwischen 0,5 und 1 m³ gezogen, anschließend wurden die Filter durch konz. Salpetersäure und Wasserstoffperoxid zersetzt. Der Bleigehalt wurde darauf mittels der AAS durch Anregung in der Flamme bestimmt. Während Magyar und Vonmont⁸²⁾ Proben über 24 h nehmen mußten, waren nach dem Verfahren von Szivós auch Momentanbelastungen zu messen. Zusätzlich war die Probenahme durch ein von Fehér und Mitarbeiter⁸⁴⁾ entwickeltes tragbares Probenahmegerät erleich-

tert worden. Beide Verfahren bestimmten aber nur die Gesamt-Blei-Konzentration und konnten daher für die geforderte Bestimmung von Organoblei-Verbindungen nicht berücksichtigt werden. Synder und Henderson⁸⁵⁾ verwendeten statt der Filter mit Iod gefüllte Absorber, in denen die Organoblei-Verbindungen quantitativ halogeniert werden sollten. Die Nachteile der Verwendung elementaren Iods, nämlich die Schwierigkeit, gleichmäßige Packungen der Absorber zu reproduzieren und die leichte Sublimation des Iods während der Messung, versuchten Moss und Browett⁸⁶⁾ durch die Verwendung von ICl-Lösungen zu umgehen. Die anorganischen Bleipartikel wurden von vorgeschalteten Glasfaser-Filtern zurückgehalten, während die organischen Alkylblei-Verbindungen durch die ICl-Lösung in die Dialkylbleidihalogenide überführt und nach der Extraktion mit Dithizon colorimetrisch als Bleidithizonate bestimmt wurden. Der Anteil an anorganischem Blei konnte nach Behandlung der Glasfaser-Filter mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid ebenfalls als Dithizonat colorimetrisch bestimmt werden. Im Vergleich zu älteren Verfahren, konnten in relativ kurzen Probennahme-Zeiten (z.B. 1/2 Std) auch Momentanbelastungen bestimmt werden. Hancock und Slater⁸⁷⁾ verbesserten dieses Verfahren, indem sie die colorimetrische Bestimmung durch die flammenlose AAS ersetzten. Dadurch konnte die Nachweisgrenze auf $0,04 \text{ gm}^{-3}$ bei einer Probenahme-Zeit von 1 Std und auf $0,2 \text{ gm}^{-3}$ für 10 min gesenkt werden.

8.3. Versuche zur Blei-Abscheidung an Graphitrohr-Küvetten für die Atom-Absorptions-Spektroskopie mittels einer Korona-entladung

Zur Bleiabscheidung stand uns ein elektrostatischer Probennehmer zur Staubanalytik (Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co GmbH, Überlingen) zur Verfügung. Dieses Gerät war schon erfolgreich getestet worden, um den Bleigehalt von Staub- und Schwebeteilchen mit Hilfe der flammenlosen AAS quantitativ zu bestimmen. Beindruckend war vor allem die einfache Probenahme, die gleich in den Rillenrohren für die flammenlose AAS erfolgte.

Ziel unserer Untersuchungen war nun die quantitative Abscheidung von Organoblei-Verbindungen durch eine Korona-Entladung in den Graphitrohren mit nachfolgender Analyse mittels der flammenlosen AAS. In der Abb. 8.4 ist der elektrostatische Probennehmer abgebildet worden. Das Gerät enthält einen Ansaugkopf mit 4 Bohrungen zur Aufnahme der Rillenrohre. Im Zentrum

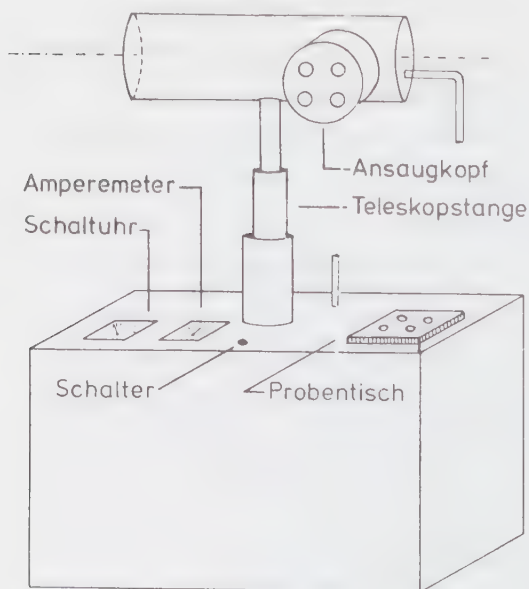


Abb.8.4:

Aufbau des elektro-
statischen Probe-
nehmers

dieser Bohrungen befinden sich die Drahtbündel, von denen die Koronaentladung zu den Metallwandungen durch die Graphitrohre hinüberspringt . In der Abb. 8.2 ist eine Bohrung des Ansaugkopfes im Schnitt dargestellt.

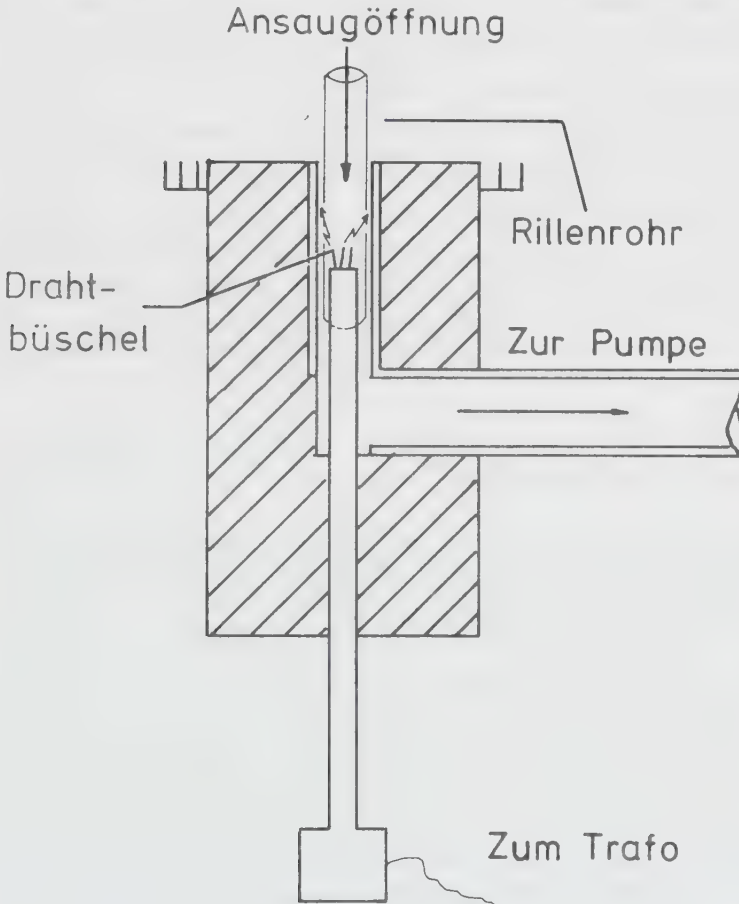


Abb. 8.2: Schnitt durch eine Bohrung des Ansaugkopfes am elektrostatischen Probenehmer

Die zu untersuchende Luft wird mittels einer im Gehäuse befindlichen Pumpe durch die Graphitrohre im Ansaugkopf gezogen. Der gesamte Ansaugkopf ist auf einer Teleskopstange angebracht und so für beliebige Ansaughöhen einsetzbar. Die Spannung für die Koronaentladung wird im Gehäuse transformiert. Als Spannungsquelle kann sowohl die Netzspannung 220 V, als auch eine intern oder extern angeschlossene 12 V Autobatterie verwendet werden. Mittels der Schaltuhr sind beliebig wählbare Ansaugzeiten für die Luftproben einstellbar. Die Koronaentladung und die Pumpe sind nur gleichzeitig über den abgebildeten Schalter in Betrieb zu setzen. Die vier Graphitrohre werden auf einem Plastikhalter befestigt in den Ansaugkopf gesteckt. Auf einem beweglichen Probetisch können die 4 Graphitrohre einer Bestimmung gelagert werden.

Atom-Absorptions-Spektrometer

Die Bleibestimmung erfolgte mittels eines AAS-Gerätes PE 403 (Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen) in einer Graphitrohr-Küvette HGA 74. Die Anregung der Bleiatome erfolgte mit einer Pb-Hohlkathodenlampe PE 36910 bei 282 nm und einem Lampenstrom von 10 mA. Die Messungen wurden mit Deuterium-Untergrund-Kompensation im Meßbereich 0-1 Extinktions-Einheiten, der Empfindlichkeit 1 und dem Spalt 4 nm durchgeführt. Zur Registrierung der Meßergebnisse wurde ein Kompensograph (Meßbereich 10 mV) eingesetzt. Als Küvetten wurden Rillenrohre HGA 74 Nr. 070699 verwendet (immer 4 aus einer Charge). In der Tabelle 8.1 sind die Daten für das Temperaturprogramm der HGA 74 zusammengestellt.

Phase	Trocknen	Aufheizen	Zersetzen	Atomisieren	Ausheizen
Zeit [s]	20	40	20	10	10
Temperatur [°C]	40	200	300	2300	2650

Tabelle 8.1: Temperatur-Programm für die Graphitrohr-Küvette
HGA 74

In der Atomisierungsphase wurde unter 8 s Gasstopp gearbeitet.

Bestimmung des Ansaugvolumens der Pumpe

Am Pumpenausgang wurde die Durchflußmenge mit einem Rotameter der Dr. Hennig KG (C. Nr. 701106/kz/4, Nr. L63/2400) bestimmt. Die durchschnittliche Saugleistung betrug 526,4 Nl/h (8,77 Nl/min).

Durchführung der Messungen

Die Rillenrohre wurden jeweils vor der ersten Verwendung sorgfältig mit konz. Salpetersäure ausgekocht, mit Titriplex III-Lösung (Merck, Darmstadt, Art. Nr. 9992) ausgewaschen und in der HGA 74 durch mehrmaliges Durchfahren des Temperaturprogramms ausgeglüht, bis keine Absorption mehr zu messen war. Zwischen den Messungen wurden die Rillenrohre unter Argon-Atmosphäre in einem Exsikkator aufbewahrt. Auf Grund der hohen Untergrundkonzentration an Blei sind die geschilderten Maßnahmen unerlässlich. In der Tabelle 8.2 sind typische Ergebnisse einiger Messungen zusammengestellt. Die Ansaugzeit betrug 2 min, die Ansaughöhe 163 cm und die Schreiberempfindlichkeit 3 mV.

Ort	Halter	Rohr	Skt	Blei-Konzentration			
				c μg	$\bar{c}$ μg	c μgm^{-3}	s
a	I	1	91	0,01562	0,01277	0,073	0,002
		2	74	0,01243			
		3	68	0,01130			
		4	70	0,01168			
b	II	1	43	0,00669	0,01058	0,060	0,008
		2	21	0,00250			
		3	71	0,01186			
		4	121	0,02126			
c	II	1	25	0,00322	0,00656	0,037	0,006
		2	18	0,00189			
		3	44	0,00679			
		4	84	0,01431			

Tabelle 8.2: Meßprotokoll einer Luftanalyse mit dem elektrostatistischen Probenehmer

Meßpunkte: a) Labor NC 4/30 während der Destillation von $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ unter dem Abzug

b) Auf der Straße vor dem Gebäude NC RUB, Bochum

c) Auf dem Balkon NC 4/33

MAK: R_4Pb (als Pb berechnet) = $75 \mu\text{gm}^{-3}$ ($\hat{=}$ 0,01 ppm)

MIK_D: $2,0 \mu\text{gm}^{-3}$ ($\hat{=}$ 0,3 ppb)

Erwartungsgemäß ist die momentane Belastung an Blei-Verbindungen im Labor, in dem gerade mit Organoblei-Verbindungen gearbeitet wurde, am größten. Sie liegt jedoch mit $12,2 \mu\text{gm}^{-3}\text{d}^{-1}$ noch unterhalb des MAK-Wertes. Es fällt auf, daß im Rillenrohr 4 des Halters II die höchsten Bleikonzentrationen jeder Messung bestimmt wurden. Es konnte festgestellt werden, daß der Plastikhalter Bleistearat enthielt und so die Rillenrohre kontaminierte. Durch den Einsatz eines Glashalters konnte dieser systematische Fehler eliminiert werden. Zusätzlich wurde vor dem Ansaugkopf

eine Wirbelkammer aus Glas angebracht, um eine statistische Verteilung der unterschiedlich großen Staubteilchen auf die Rillenrohre zu erreichen. Zwar konnte die Standardabweichung dadurch verbessert werden, dennoch kann die Möglichkeit, aus den 4 Rillenrohren einer Messung auch 4 verschiedene Elemente zu bestimmen, nicht akzeptiert werden.

In weiteren Untersuchungen sollte versucht werden, das System an Organoblei-Verbindungen zu eichen, da ja die Meßwerte der Tabelle 8.2 den Gesamtlei-Gehalt der Luftproben angaben. Daher sollte in einer geeigneten Meßanordnung die Wiederfindungsrate von Organoblei-Verbindungen bestimmt werden, um anschließend durch Vorschalten von Filtern oder mit Titriplex III-Lösung gefüllten Waschflaschen Aussagen über den Gehalt an Organoblei-Verbindungen machen zu können. Ein 4 l Dreihalskolben wurde auf 20 °C thermostatisiert (der Dampfdruck von $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ beträgt bei 20 °C 28,9 mbar). Über einen Dreiwegehahn wurde Stickstoff durch den Dreihalskolben zum Ansaugkopf des elektrostatischen Probenehmers geschickt. Die Schlauchverbindung zwischen dem Ansaugkopf und der Pumpe wurde unterbrochen. Es wurde ein Trägergasstrom von $8-9 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ eingestellt, der mit einem Rotameter kontrolliert wurde. Das mit Tetramethylplumban angereicherte Gas wurde einer Koronaentladung von 4 min ausgesetzt.

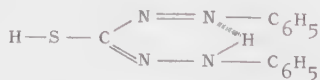
Diskussion der Ergebnisse

In einer Meßserie aus über 20 unterschiedlichen Konzentrationen an Tetramethylplumban konnte nie eine bessere Wiederfindungsrate als 2 % gefunden werden. Auch eine Verlängerung der Ansaugzeit

brachte keine Verbesserung der Wiederfindungsrate. Daher muß gefolgert werden, daß unter den angegebenen Bedingungen eine elektrostatische Niederschlagung von dampfförmigen Tetramethylplumban nicht quantitativ erfolgt. Mögliche Erwartungen, bleiorganische Verbindungen in der Koronaentladung zu ionisieren und an den Rillenrohren niederzuschlagen, haben sich nicht erfüllt. Man kann daraus folgern, daß nur an Staubeilchen adsorbierte Bleipartikel niedergeschlagen werden können. Zur Überprüfung dieser Thesen sollte im weiteren versucht werden, die Meßanordnung zur Bestimmung der Wiederfindungsrate mit einem anderen Verfahren zu überprüfen. Hier bot sich das bereits in Kap. 8.2 diskutierte Verfahren von Hancock und Slater⁸⁷⁾ an.

8.4 Halogenierung von Organoblei-Verbindungen mit ICl nach dem Dithizon-Extraktionsverfahren

Diphenylthiocarbazon, Dithizon, ist ein Mercaptan mit folgender Struktur:

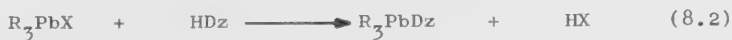


Es ist eine sehr schwache Säure und ist in wässrigen Lösungen bei pH 7 praktisch unlöslich⁷⁴⁾. Dithizon bildet mit thiophilen Ionen stabile, in organischen Lösungsmitteln mit intensiver Farbe lösliche Komplexe. Pb^{2+} bildet in alkalischen Lösungen ein kaminrotes Di-Dithizonat.



X = Halogen

Dithizon setzt sich auch mit Organoplumbylhalogeniden um⁸⁵⁾:



Während der Dithizon-Blei-Komplex in (8.2) gelb gefärbt ist, so ist der Komplex in (8.3) orange-farben.

Entsprechend dem Verfahren von Hancock und Slater⁸⁷⁾ wurde der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Wiederfindungsrate in 8.3 überprüft. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 8.3 dargestellt.

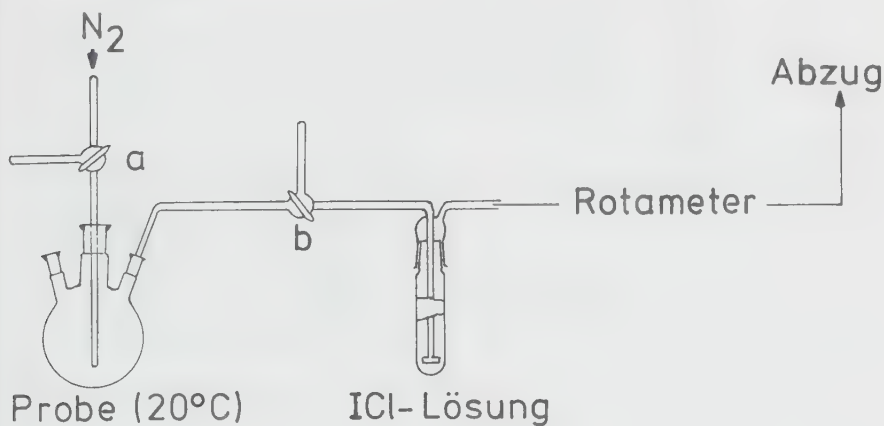


Abb. 8.3: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Wiederfindungsrate von Organoblei-Verbindungen

Über den Dreiwegehahn a) wurde ein Gasstrom von $0,3 \text{ l min}^{-1}$

eingestellt, der mittels des Rotameters kontrolliert wurde. Nachdem der Hahn a) umgeschaltet und der Kolben über den Hahn b) verschlossen worden war, wurde eine definierte Menge an Tetramethylplumban, in n-Hexan gelöst, in den Kolben eingebracht. Danach wurden die Hähne b) und a) nacheinander geöffnet, sodaß das Trägergas die Organoblei-Verbindung in die mit Iodmonochlorid gefüllte Mikrowaschflasche überführte. Nach einer Durchflußzeit von 20 min wurde die halogenierte Organoblei-Verbindung entsprechend dem Schema der Abb. 8.4 analysiert.

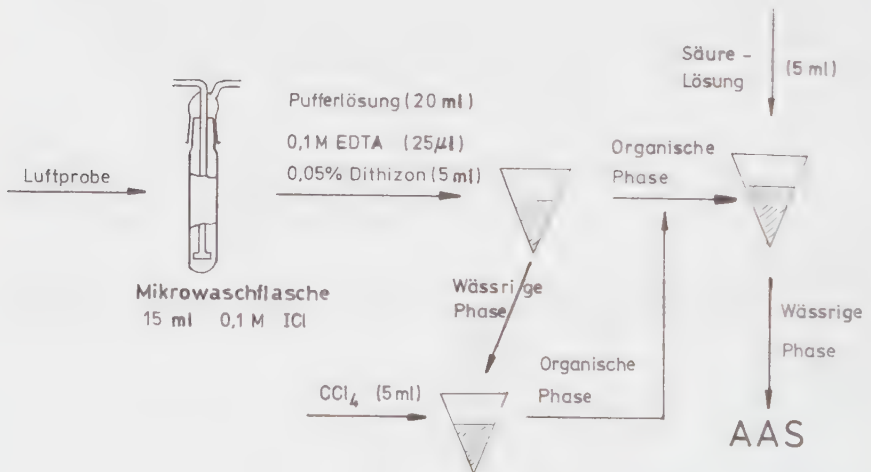


Abb. 8.4: Analyse von Luftproben nach Halogenierung durch ICl mittels Extraktion der Dithizon-Komplexe

Mit der aus Ammoniumcitrat, Natriumsulfit und Ammoniak hergestellten Pufferlösung wird der pH-Wert 9 eingestellt. Das

bei der Halogenierung gebildete Iod wird durch Natriumsulfit reduziert. Da die Dithizon-Blei-Komplexe lichtempfindlich sind, muß der Schütteltrichter geschwärzt werden. Alle verwendeten Glasgeräte und eingesetzten Reagenzien wurden auf Grund der hohen Umweltbelastung an Blei sorgfältig mit Dithizon-Lösungen gereinigt, bis die organische Phase grün blieb.

Anorganische Blei(II)-Verbindungen werden durch die zugesetzte EDTA-Lösung komplexiert, so daß ausschließlich Blei aus organischen Verbindungen analysiert wird. Die Dithizon-Blei-Komplexe werden anschließend mit einer Lösung (HNO_3 und H_2O_2) zersetzt. Aus der schließlich abgetrennten wässrigen Phase wurden aliquote Teile von jeweils $10\ \mu\text{l}$ zur Bleibestimmung in der Graphitrohr-Küvette entnommen. In der Tabelle 8.3 sind die Versuchsergebnisse zur Bestimmung der Wiederfindungsrate zusammengestellt.

Volumen[μl] der Eichlsg [$\mu\text{g Pb/ml}$]		Extinktion	Blind- wert [Skt]	Istwert [ng]	Erwar - tungswert [ng]	Wiederfind.- rate [%]
25	7,73	19,7	2,8	187	193	97,4
50	7,73	35,9	2,8	365	386	94,6
100	7,73	69,6	5,1	750	773	97,0
10	15,46	14,0	1,8	135	154	87,1
20	15,46	24,9	1,8	256	309	82,8
20	30,92	46,0	1,7	492	618	79,6
30	30,92	62,9	1,7	706	927	76,2

Tabelle 8.3: Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate ($(\text{CH}_3)_4\text{Pb/n-Hexan}$)

Vor und nach jeder Probe wurde unter gleichen Bedingungen eine Blindprobe gezogen, deren Extinktionen von den Meßwerten der Proben abgezogen wurden. Die mittlere Wiederfindungsrate über alle Bestimmungen der Tabelle 8.3 beträgt 87,8 %. Dabei fällt auf, daß bei der Dosierung aus den konzentrierteren Stammlösungen, infolge des hohen Dampfdruckes des $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$, deutlich schlechtere Wiederfindungsraten bestimmt werden. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Anordnung (Abb. 8.3) zur Gewinnung von organoblei-haltigen Luftproben zur Eichung verwendbar ist. Gleichzeitig bestätigte sich das Verfahren nach Hancock und Slater⁸⁷⁾ als brauchbare Methode, Organoblei-Verbindungen quantitativ zu bestimmen.

Bestimmung von Organoblei-Verbindungen in Luftproben

Auf einem Laborwagen wurde eine Pumpe mit variabler Saugleistung installiert, die die Luftproben durch die Mikrowaschflasche mit Iodmonochlorid-Lösung zog. Mit einem Rotameter wurde ein definierter Luftstrom eingestellt.

In der Tabelle 8.4 sind einige Ergebnisse exemplarisch dargestellt. Bezogen auf ein durchschnittliches Ansaugvolumen von 100 l konnte die Nachweisgrenze des Verfahrens auf $0,1 \mu \text{gm}^{-3}$ gesenkt werden.

An drei Meßpunkten wurden Blei-Gehalte kleiner $0,1 \text{ gm}^{-3}$ gefunden. In einem weiteren Versuch wurde eine Luftprobe in einem Labor gezogen, während eine geöffnete Probe von $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ unter dem Abzug stand.

stand. Aus diesem Versuch läßt sich ein MAK-Wert von $80,5 \mu\text{gm}^{-3}$ (festgelegt wurde von der VDI-Kommission $75 \mu\text{gm}^{-3}$) berechnen.

Ort der Probenahme	Ansaugvolumen [l]	Extinktion der Probe [Skt]	Blindwert [Skt]	Pb-Gehalt der Probe [ng]	Pb-Gehalt der Luft [μgm^{-3}]
AAS-Labor	46	17,2	12,9	7,2	< 0,1
IR-Labor	95	13,2	12,8	0,7	< 0,1
Pb-Labor	93	32,3	12,8	32,5	0,35
Außenluft	85	11,4	11,0	0,7	< 0,1
Autoabgas 50 cm vor dem Auspuff	44	38,9	11,4	45,9	1,04
$(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ 30 min geöffnet im Abzug	93	88,4 (10 mV)	12,8	480,3	5,2

Tabelle 8.4: Ergebnisse einiger Bleibestimmungen in Luftproben nach Halogenierung der Organoblei-Verbindungen und anschließender Extraktion mittels Dithizon

Ein großer Nachteil für eine breitere Anwendung des oben geschilderten Verfahrens ist in der langwierigen Prozedur der Extraktion mittels Dithizon zu sehen. In diesem Bearbeitungsschritt muß auch die größte Fehlerquelle des Verfahrens erwartet werden. Deshalb wurde im weiteren versucht, die Extraktion durch die Säulenchromatographie zu ersetzen.

Versuche zur Isolierung der Blei-Dithizon-Komplexe an Säulen

Es bestand die Absicht, die Organoblei-Verbindungen in den

Luftproben wie bisher mittels ICl zu halogenieren, diese wässrige Lösung aber anschließend nach Zusatz von Puffer- und EDTA-Lösung auf Extrelut-Säulen (E. Merck, Darmstadt, Art. Nr. 11737)^{88,89)} aufzubringen. Mit dem in CCl_4 gelösten Dithizon sollten anschließend die Bleidithizonate eluiert werden. Es wurde erwartet, daß durch die Verwendung der Extrelut-Fertigsäulen das Meßverfahren in soweit vereinfacht werden könnte, daß die ICl -Lösungen nach der Probenahme auf die Säulen aufgebracht werden um sie dann nach Stunden der Analyse zuzuführen. Es stellte sich aber heraus, daß die Blei-Dithizonkomplexe nicht reproduzierbar eluiert werden konnten. Als Ursache muß Bleistearat aus den Kunststoffhüllen der Extrelut-Säulen angesehen werden, da auch durch das Vorbehandeln der Säulen mit Dithizon keine Verbesserung der Reproduzierbarkeit erreicht wurde. In weiteren Versuchen wurden Glassäulen mit weitporigem Kieselgur (E. Merck, Darmstadt, Art. Nr. 9752 Ø 0,3-0,6 mm) verwendet. Der Extraktionsverlauf wurde mit einem UV-Spektralphotometer PM IV der Firma Zeiss, Oberkochen verfolgt. In der Abb. 8.5 ist ein Chromatogramm exemplarisch dargestellt.

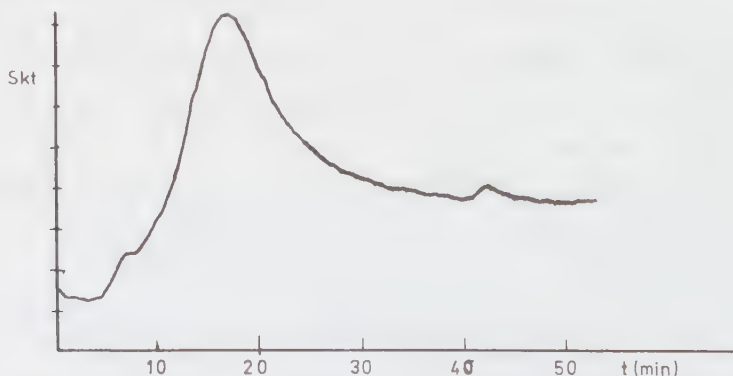


Abb. 8.5: Chromatogramm der Extraktion von Pb(II) mit Dithizon bei 520 nm

Aus dem Chromatogramm der Abb. 8.5 wird deutlich, daß ein Teil des Bleis auf der Säule zurückgehalten wird und nur allmählich als Dithizonat in die organische Phase übertritt. Die Wiederfindungsrate nach der Extraktion lag sowohl für anorganische als auch für organische Blei-Verbindungen bei nur 60 %.

8.5 Diskussion der Ergebnisse

Nachdem festgestellt worden war, daß der elektrostatische Probennehmer ausschließlich an Staubpartikeln adsorbiertes Blei niederschlägt, nicht aber Organoblei-Verbindungen ionisieren kann, konnte dieses Probenahme-Verfahren nicht benutzt werden. Dagegen liefert das Verfahren nach Hancock und Slater⁸⁷⁾ hohe Wiederfindungsraten (bis 97 %) für Organoblei-Verbindungen. Ein Nachteil ist allein in der verhältnismäßig langen Zeit zwischen Probenahme und Analyse in der Graphitrohr-Küvette zu sehen. Hier könnte eine chromatographische Trennung einen erheblichen Beitrag zur Automatisierung des Verfahrens liefern. Nach den Erfahrungen über die Extraktion an mit Kieselgur gepackten Säulen bietet sich die HPLC als Analysenmethode zur Bestimmung von anorganischem und organischem Blei-Verbindungen nebeneinander an, da beide Dithizonkomplexe bei unterschiedlichen Wellenlängen absorbieren ($\text{PbDz}_2 = 520 \text{ nm}$; $\text{R}_2\text{PbDz}_2 = 483 \text{ nm}$). Zusätzlich könnte man mittels der HPLC kontinuierlich arbeiten und so die Fehler bei der Probenvorbereitung zur flammenlosen AAS vermeiden.

An dieser Stelle spreche ich den Herren Brüggerhoff und Rajca meinen Dank für ihre Mitarbeit aus.

9. Zusammenfassung der Arbeit

Auf Grund der geringen Kenntnis über die chemischen Eigenschaften von Organoblei-Stickstoff-Verbindungen werden in dieser Arbeit Moleküleigenschaften dieser Substanzklasse sowohl präparativ als auch schwingungsspektroskopisch untersucht.

- a) Durch die erstmalige Synthese des Tri-t-butylbleiiodids wurde eine Ausgangsverbindung mit sterisch ausreichend hindernden Substituenten dargestellt, deren Ammonolyse-reaktion auf Grund der raumerfüllenden Alkylgruppen am Bleiatom zum bis dahin unbekannten Tri-t-butylplumbylamin, $(t-C_4H_9)_3PbNH_2$, führte.
- b) Durch die systematische Verringerung der sterischen Hinderung der Alkylsubstituenten am Bleiatom konnten für die Reste Neopentyl und Isopropyl erstmals die sekundären Organoplumbylamine $[(neo-C_5H_{11})_3Pb]_2NH$ und $[(i-C_3H_7)_3Pb]_2NH$ dargestellt werden. Durch Steuerung der Reaktionstemperatur war es ebenfalls möglich, im Falle der t-Butyl-Substituenten neben dem unter a) beschriebenen primären Organoplumbylamin auch ein sekundäres Plumbylamin, $[(t-C_4H_9)_3Pb]_2NH$ zu erhalten. Auf Grund der geringen sterischen Hinderung der Methylgruppen konnte aus der Ammonolyse-reaktion von Trimethylbleibromid erstmals das tertiäre Organoplumbylamin, $[(CH_3)_3Pb]_3N$, isoliert werden.

- c) Die unter a) und b) beschriebenen Modellverbindungen wurden mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie schwingungsspektroskopisch untersucht. Dabei konnte die überwiegende Zahl der Schwingungen der inneren PbNH_2^- , Pb_2NH - und Pb_3N -Gerüste durch ND_2^- , ND - und ^{15}N -Isotopensubstitution sowie durch Hydrolyseexperimente sicher zugeordnet werden. Diese Zuordnungen werden durch eine vergleichende Betrachtung der entsprechenden Schwingungen von Organometallaminen der übrigen Elemente der IV. Hauptgruppe gestützt.
- d) Die Normalkoordinatenanalysen für die $\text{C}_3\text{PbNH}_2^-$, $(\text{C}_3\text{Pb})_2\text{NH}$ - und $(\text{C}_3\text{Pb})_3\text{N}$ -Modelle sichern zusätzlich die unter c) getroffenen Zuordnungen und erlauben über die berechneten Pb-N-Valenzkraftkonstanten Aussagen über die PbN-Bindungsstärke. Letztlich konnte an Hand der Normalkoordinatenanalyse die Annahme einer pyramidalen PbNH_2 -Struktur sowie des starken ionischen Charakters der Pb-N-Bindung bestätigt werden.
- e) Untersuchungen im System Organometallamin/ CDCl_3 erlauben Aussagen zur Basizität der Organoplumbylamine, die hinsichtlich der $\nu(\text{CD})$ -Frequenzverschiebungen stärkere Basen als die entsprechenden homologen Organometallamine der IV. Hauptgruppe sind. Der in d) geforderte ionische Pb-N-Bindungscharakter wird durch die CDCl_3 -Versuche ebenfalls bestätigt.

- f) Zusätzliche Informationen über die Pb-C-Bindungen konnten aus ^1H -NMR-Messungen an den unter a) und b) beschriebenen Organoblei-Verbindungen erhalten werden. Die ^{207}Pb - ^1H -Kopplungskonstanten sprechen für ionische Anteile in den PbC-Bindungen.
- g) Infolge der Toxizität von Organobleiverbindungen schien es geraten, mittels des Dithizon-Extraktions-Verfahrens mit anschließender flammenloser Atom-Absorptions-Spektroskopie, Gehalte an Organoblei-Verbindungen in Luftproben zu bestimmen. Hierdurch konnten Aussagen über die Arbeitsplatzkonzentration an Organobleiverbindungen gemacht werden, die eine Überwachung der zulässigen MAK-Werte bei den präparativen Arbeiten gestatten.

11. Literaturverzeichnis

- 1) C.Löwig, Annalen Chem. 88, 318(1853)
- 2) L.C.Willemsens und G.J.M.van der Kerk, "Investigations in the Field of Organolead Chemistry", Intern. Lead Zinc Res. Organ., New York 1965
- 3) T.Midgley und T.A.Boyd, Ind. Eng. Chem. 14, 894(1922)
- 4) G.Grüttner und E.Krause, Chem. Ber. 49, 1415(1916)
- 5) G.Grüttner und E.Krause, Chem. Ber. 50, 278(1917)
- 6) E.Krause und A.von Grosse, "Die Chemie der metallorganischen Verbindungen", Bornträger, Berlin 1937 (Reprint Sändig, Wiesbaden 1965)
- 7) L.C.Willemsens und G.J.M.van der Kerk in A.G.MacDiarmid, "Organometallic Compounds of the Group IV Elements", Bd.I 2. Teil, S.191, "The Bond to Carbon", Marcel Dekker, Inc., New York 1968
- 8) S.E.Cook, F.W.Frey und H.Shapiro in A.G.MacDiarmid, "Organometallic Compounds of the Group IV Elements", Bd.II, 2.Teil, S.149, "Synthesis and Properties of the Lead-Halogen and Lead-Halogenoid Bond", Marcel Dekker, Inc., New York 1968
- 9) W.P.Neumann und K.Kühlein, Advanc. Organometal. Chem. 7, 242 (1968)
- 10) W.P.Neumann und K.Kühlein, Angew. Chem. 77, 808 (1965)
- 11) W.P.Neumann und K.Kühlein, Tetrahedron Letters 1966, 3415
- 12) A.L.Allred und E.G.Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 269 (1958)
- 13) A.L.Allred und E.G.Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 167 (1961)
- 14) R.K.Sheline und K.S.Pitzer, J. Chem. Phys., 18, 595 (1950)
- 15) R.S.Drago, J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 237 (1960)
- 16) H.Spiesecke und W.G.Schneider, J. Chem. Phys. 35, 722 (1961)

- 17) E.A.V.Ebsworth in A.G.MacDiarmid, "Organometallic Compounds of the Group IV Elements", "Physikalische Daten und Spektren von bleiorganischen Verbindungen", Bd.I, 1.Teil, Marcel Dekker, Inc., New York 1968
- 18) L.Pauling, "The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York 1960, 3 rd ed., 88
- 19) A.L.Allred und E.G.Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264 (1958)
- 20) H.O.Pritchard und H.A.Skinner, Chem. Rev. 55, 745 (1955)
- 21) H.J.Götze, Angew. Chem. 86, 104(1974)
- 22) C.F.Shaw III und A.L.Allred, Organomet. Chem. Rev. A, 5, 95 (1970)
- 23) E.Krause und G.G. Reissaus, Ber.dtsch.chem.Ges.55,888(1922)
- 24) L.C.Williamsens und G.J.M.van der Kerk, J. Organomet. Chem. 2, 271 (1964)
- 25) K.C.Williams, J. Organomet. Chem. 22, 141 (1970)
- 26) K.C.Williams, J. Organomet. Chem. 24, 399 (1970)
- 27) R.Danzer, Monatsh. Chem. 46, 241 (1925)
- 28) I.Schumann-Ruidisch, W.Kalk und R.Brüning, Z. Naturforsch. 23 b, 307 (1968)
- 29) H.Schumann, I.Schumann-Ruidisch und S.Ronecker, Z. Naturforsch. 25 b, 565 (1970)
- 30) O.Schmitz-DuMont und W.Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 349, 189 (1967)
- 31) O.Schmitz-DuMont, H.J.Götze und H.Götze, Z. Anorg. Allg. Chem. 366, 180 (1969)
- 32) O.Schmitz-DuMont und W.Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 370, 104 (1969)
- 33) G.Razuvaev, N.S.Vyazankin und N.N.Vyshinskiij, Zhr. Obshchei. Khim. 30, 4099 (1960); C.A. 55, 24546 (1961)
- 34) E.Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2060 (1921)

- 35) W.Drenth, M.J.Janssen, G.J.M.van der Kerk und J.A.Vliegenhart, J. Organomet. Chem. 2, 265 (1964)
- 36) W.Drenth, L.C.Willemsens und G.J.M.van der Kerk, J. Organomet. Chem. 2, 279 (1964)
- 37) H.Preut und F.Huber, Z. Anorg. Allg. Chem. 419, 92 (1976)
- 38) H.J.Götze und G.Bergmann, Z. Analyt. Chem. 273, 417 (1975)
- 39) P.Sykes, "Reaktionsmechanismen der organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1972
- 40) W.Hoth und G.Pyl, Angew. Chem. 42, 888 (1929)
- 41) W.Garbe, Diplomarbeit Bochum 1976
- 42) O.Schmitz-DuMont und H.J.Götze, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 139 (1968)
- 43) O.Schmitz-DuMont und W.Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 140 (1968)
- 44) J.D.Roberts und M.C.Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", W.A.Benjamin, Inc., New York 1964
- 45) H.J.Götze, Habilitationsschrift Bochum 1977
- 46) H.J.Götze, J. Organomet. Chem. 47, C25 (1973)
- 47) H.J.Götze, Chem. Ber. 108, 988 (1975)
- 48) P.Gans, "Vibrating Molecules", Chapman and Hall Ltd, London 1975
- 49) M.Nagib und H. Jacobs, Atomkernenergie 21, 275 (1973)
- 50) S.F.Mason, J. Phys. Chem. 61, 384 (1957)
- 51) L.J.Bellamy und R.L.Williams, Spectrochim. Acta 2, 341 (1957)
- 52) E.B.Wilson, J.C.Decius und P.C.Cross, "Molecular Vibrations", Mc Graw-Hill, New York 1955
- 53) H.J.Becher, "Bedeutung von Kraftkonstanten als Eigenschaften chemischer Bindungen", Vortrag GDCh-Fortbildungskurs, Dortmund 1974
- 54) A.Fadini, "Molekülkraftkonstanten", Dr. D.Steinkopff Verlag Darmstadt 1976

- 55) E.W.Abel, D.A.Armitage und D.B.Brady, Trans. Faraday Soc. 62, 3459 (1966)
- 56) H.C.Brown, J. Am. Chem. Soc. 66, 435 (1944)
- 57) H.C.Brown, J. Am. Chem. Soc. 67, 374, 603 (1945)
- 58) B.Bartylla, Vertiefungsausbildung Bochum WS 1978/79
- 59) Handbook of Chemistry and Physics, 55th. Edition, CRC-Press Cleveland, Ohio
- 60) C.M.Huggin und G.C.Pimentel, J. Phys. Chem. 60, 1615 (1956)
- 61) M.Tamres, J. Am. Chem. Soc. 74, 3375 (1952)
- 62) J.W.Smith in S.Patai, "The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond", Part I, S. 265, "Hydrogen Bonding and Complex-Forming Properties", John Wiley & Sons, London 1973
- 63) W.Kirmse, "Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue", Verlag Chemie, Weinheim 1969
- 64) R.Breslow, "Organic Reaction Mechanisms", W.A.Benjamin Inc., Menlo Park, Kalifornien 1969
- 65) G.Calingaert, F.J.Dykstra und H.Shapiro, J. Am. Chem. Soc. 67, 190 (1945)
- 66) G.D.Shier und R.S.Drago, J. Organomet. Chem. 6, 359 (1966)
- 67) N.A.Matwiyoff und R.S.Dargo, Inorg. Chem. 3, 337 (1964)
- 68) H.P.Fritz und K.E.Schwarzzhans, Chem. Ber. 97, 1390 (1964)
- 69) G.Singh, J. Organomet. Chem. 99, 251 (1975)
- 70) S.L.Manatt, G.L.Juvinall, R.I.Wagner und D.D.Elleman, J. Am. Chem. Soc. 88, 2689 (1968)
- 71) G.Singh, J. Organomet. Chem. 11, 133 (1968)
- 72) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", G.Thieme Verlag, Stuttgart 1973
- 73) W.Gombler, Persönliche Mitteilung
- 74) G.Iwantscheff, "Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse", Verlag Chemie, Weinheim 1972 (2.Auflage)

- 75) R.W.Taft in M.S.Newmann, "Steric Effects in Organic Chemistry", New York 1956, 556
- 76) J.E.Huheey, J. Chem. Phys. 45, 405 (1966)
- 77) G.Singh, J. Org. Chem. 31, 949 (1966)
- 78) D.P.Arnold und P.R.Wells, J. Organomet. Chem. 111, 269(1976)
- 79) E.Merck, Darmstadt, "Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex", Firmenschrift
- 80) G.Jander und E.Blasius, "Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum", 10. Aufl., S.Hirzel Verlag, Stuttgart 1977, 363
- 81) H.Shapiro und F.W.Frey, "The Organic Compounds of Lead", John Wiley & Sons, New York 1968
- 82) B.Magyar und H.Vonmont, Z. Analyt. Chem. 280, 115 (1976)
- 83) K.Szivós, L.Polos, I.Fehér und E.Pungor, Period. Polytech. 18, 281 (1974)
- 84) I.Mészáros, J.Biró und I.Fehér, Nukleáris Gépészeti Konf. Budapest 1970
- 85) L.J.Synder und S.R.Henderson, Analyt. Chem. 33, 1172 (1961)
- 86) R.Moss und E.V.Browett, Analyst 91, 428 (1966)
- 87) S.Hancock und A.Slater, Analyst 100, 422 (1975)
- 88) A.Marchand, M.Riviere-Baudet und J.Satgé, J. Organomet. Chem. 107, 33 (1976)
- 89) D.Papoušek, Coll. Czech. Chem. Commun. 33, 148 (1968)
- 90) G.Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", II. "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. van Nostran Company 1945
- 91) W.T.Grubb und G.B.Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc. 72, 419 (1950)
- 92) J.C.D.Brand und J.R.Davidson, J. Chem. Soc. 1956, 15
- 93) J.H.Day, Chem. Rev. 63, 65 (1963)
- 94) W.Kiefer und H.J.Bernstein, Appl. Spectrosc. 25, 609 (1971)
- 95) H.Homburg und W.Preetz, Spectrochim. Acta 32A, 709 (1976)

- 96) P.Bleckmann und D.Bougeard, "Normalkoordinatenanalyse nach der Methode von Wilson", Universität Dortmund 1971
- 97) T.Shimanouchi, "Computer Programs for Normal Coordinate Treatment of Polyatomic Molecules", University of Tokyo 1968
- 98) H.A.Skinner und L.E.Sutton, Trans. Faraday Soc. 36, 1209 (1940)
- 99) C.H.Wong und V.J.Schomacher, J. Chem. Phys. 28, 1007 (1958)
- 100) G.A.Crowder, G.Gorin, F.H.Kruse und D.W.Scott, J. Mol. Spectr. 16, 115 (1965)
- 101) J.L.Duncan, "Force Constant Calculations in Molecules", Specialist Report, Chemical Society, Vol. 3, Chap.2 (1975)
- 102) H.J.Becher, Fortschr. Chem. Forsch. 10, 156 (1968)
- 103) H.Preuß, Fortschr. Chem. Forsch. 9, 325 (1968)
- 104) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York 1970
- 105) T.Shimanouchi, in "Physical Chemistry in Advanced Treaties", Bd.4, "The Molecular Force Field", Academic Press, New York 1970
- 106) H.Siebert, "Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie", Springer, Berlin 1966
- 107) G.Zerbi in "Vibrational Spectroscopy-Modern Trends" Edit. A.J.Barnes und W.J.Orville-Thomas, "Limitations of Force Constant Calculations for Large Molecules", Elsevier, New York 1977
- 108) A.A.Chalmers und D.C.McKean, Spectrochim. Acta 22, 251 (1966)
- 109) D.C.McKean, Spectrochim. Acta 22, 269 (1966)
- 110) H.Siebert, "Über die Verwendung der molekularen Kraftkonstanten zu strukturechemischen Aussagen", Habilitationsschrift Bergakademie Clausthal (1952)
- 111) H.Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. 274, 24 (1953)
- 112) G.Bähr und E.Langer, in Houben-Weyl, Bd. XIII/7, "Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Organo-blei-Verbindungen" 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1975)

- 113) H.J.Götze, Dissertation, Bonn 1969
- 114) A. Goldach, Helv. Chim. Acta 14, 1436 (1931)
- 115) H.Zimmer und O.A.Homberg, J. Org. Chem. 31, 947 (1966)
- 116) G.Calingaert und H.Soroos, J. Org. Chem. 2, 535 (1938)
- 117) O.Schmitz-DuMont und W.Jansen, Angew. Chem. 24, 1031 (1968)
- 118) P.Zinn, Diplomarbeit, Bochum 1975
- 119) W.H.Rankin, J. Chem. Soc. A 1969, 1926
- 120) C.Glidewell, Inorg. Chim. Acta Rev. 7, 69 (1973)
- 121) H.Bürger, U.Goetze und W.Sawodny, Spectrochim. Acta 26 A, 671 (1970)
- 122) Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit wurde das ^1H -NMR-Spektrum von $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Pb}^{15}\text{NH}_2$ vermessen. Es wurde für die NH-Protonen das erwartete Dublett durch Kopplung mit dem ^{15}N -Kern gefunden ($^1J(^{15}\text{NH}) = 56,4 \text{ Hz}$).
- 123) J.R.Schneider, Dissertation Dortmund 1971

11. Anhang

11.1 Verwendete Rechenprogramme

```

029010  C***PROGRAMM DIFFERENZSPEKTRUM
029020      REAL KORD
029030      DIMENSION TEXT(20),TEXT1(20),ORD1(2000),IT1(2000),WW(2
000)
029040      DIMENSION ORD2(2000),K(200),KORD(2000),KT(2000),IW(200
0)
029050      DIMENSION IT2(2000)
029060  C***EINLESEN DER STEUERPARAMETER SUBSTANZ U. LOESUNGSMITTEL
029070      READ(5,100)TEXT
029080      READ(5,101)NF,IDIFF,IXIT,ITRANS
029090  C***NF=ANZAHL DER MESSPUNKTE,IDIFF=1 DIFFERENZSPEKTRUM,SONST
=0,
029100  C***IXIT=1,ZEICHNUNG IN TRANSMISSION,=2 IN EXTINKTION
029110  C***ITRANS=1,KOMPENSATION EINER BANDE
029120  C*** DATEI 51= LOESUNGSMITL,52 = SUBSTANZ UND LSGMTL
029130      WRITE(6,105)TEXT
029140      READ(5,102)WB,WI,YO1,Y1100
029150      WRITE(6,106)WB,WI,YO1,Y1100,NF
029160  C***WB=WELLENZAHL ANFANG,WI=WELLENZAHLINTERVALL,YO=SPANNUNGSW
ERT FUER
029170  C*** T=0 UND Y100 FUER T=100
029180      READ(5,103)LENGTH,NB,NE
029190  C***LENGTH=LAENGE DES SPEKTRUMS IN CM,NB=NR DES ERSTEN ZU ZE
ICHNENDEN
029200  C***FUNKTES,NE=NR DES LETZTEN FUNKTES
029210      KLEN=LENGTH
029220      DELTAY=Y01-Y1100
029230      CALL TRANS(NF,DELTAY,YO1,ORD1,IT1,IDIFF)
029240      DO 10 I=1,NF
029250          WW(I)=WB-WI*(I-1)
029260  10      IW(I)=WW(I)*10+0.5
029270      WRITE(6,104)
029280      WRITE(6,107)(IT1(I),ORD1(I),WW(I),I=1,NF)
029290      IF(IDIFF.EQ.0)GOTO 20
029300  C***EINLESEN DER STEUERPARAMETER FUER DAS LOESUNGSMITTEL-SPEK
TRUM
029310      READ(5,100)TEXT1
029320      READ(5,101)NF1,IDIFF,IXIT,ITRANS
029330      WRITE(6,107)TEXT1
029340      READ(5,102)YO2,Y2100
029350      DELT2Y=Y02-Y2100
029360      IDIFF=2
029370      CALL TRANS(NF1,DELT2Y,YO2,ORD2,IT2,IDIFF)
029380      WRITE(6,109)(IT2(I),ORD2(I),WW(I),I=1,NF1)
029390      IF(ITRANS.EQ.1)GOTO 30
029400      GOTO 20
029410  30      READ(5,103)N,N1
029420  C***N=ANZAHL DER FUNKTE FUER DIE KOMPENSATION,N1 ERSTER DATE
I FUNKT

```

```

029430      DO 40 I=1,N
029440 40    K(I)=N1+(I-1)
029450      SUMX=C.
029460      SUMY=C.
029470      SUMXY=C.
029480      SUMX2=C.
029490      SUMY2=C.
029500      DO 50 I=1,N
029510      SUMX=SUMX+ORD2(K(I))
029520      SUMX2=SUMX2+ORD2(K(I))**2
029530      SUMY=SUMY+ORD1(K(I))
029540      SUMY2=SUMY2+ORD1(K(I))**2
029550 50    SUMXY=SUMXY+ORD1(K(I))*ORD2(K(I))
029560      ST=(N*SUMXY-SUMX*SUMY)/(N*SUMX2-SUMX**2)
029570      ACHS=(SUMY-ST*SUMX)/N
029580      QXY=SUMXY-SUMX*SUMY/N
029590      QX=SUMX2-SUMX**2/N
029600      QY=SUMY2-SUMY**2/N
029610      R=QXY/SQRT(QX*QY)
029620      WRITE(6,109) ST, ACHS, R
029630      N2=N1+N
029640      WRITE(6,110) WW(N1), WW(N2)
029650      IF(NF1.GE.NF)NDIFF=NF
029660      IF(NF1.LT.NF)NDIFF=NF1
029670      DO 60 I=1,NDIFF
029680      ORD2(I)=ORD2(I)*ST+ACHS
029690      KORD(I)=ORD1(I)-ORD2(I)
029700 60    KT(I)=10.**(-KORD(I))*1000+0.5
029710      IF(NF1.GE.NF)GOTO 70
029720      DO 80 I=NF1,NF
029730      KORD(I)=ORD1(I)
029740 80    KT(I)=10.**(-KORD(I))*1000+0.5
029750      WRITE(6,111) WW(NF1), WW(NF)
029760 70    WRITE(6,109)(KT(I),KORD(I), WW(I), I=1,NF)
029770      CALL SPECT(WW,IW,ORD1,IT1,NF,WI,XLEN,IXIT)
029780      IF(NDIFF.EQ.2)CALL SPECT1(WW,IW,ORD2,IT2,NB,NE)
029790      IF(ITRANS.EQ.1)CALL SPECT(WW,IW,KORD,KT,NP,WI,XLEN,IXI
T)
029800      GOTC 90
029810 20    CALL SPECT(WW,IW,ORD1,IT1,NP,WI,XLEN,IXIT)
029820 90    CONTINUE
029830 100   FORMAT(20A4)
029840 101   FORMAT(4I5)
029850 102   FORMAT(4F15.5)
029860 103   FORMAT(3I5)
029870 104   FORMAT(3X,'TRANSMISSIONEN',4X,'EXTINKTIONEN',4X,'WELLE
NZAHL',/3X,12
029880      1Q('-',/))
029890 108   FORMAT(3X,'DIE AUSGLEICHSGRADE LAUTET : Y=',F8.3,' X +
'F8.3/3X,'K
029900      1ORRELATIONSKOEFFIZIENT : ',F8.5)
029910 110   FORMAT(/3X,'BANDE ZUR KOMPENSATION LIEGT ZWISCHEN: ',
F8.2,' CM-1'
029920      1,3X,'UND',3X,F8.2,' CM-1')
029930 105   FORMAT(3X,'DIGITALISIERTES IR-SPEKTRUM DER SUBSTANZ: '
//3X,20A4/)

```

```

029940 106 ' FORMAT(3X,'BEGINN: ',F10.3,' CM-1',3X,'SCHRITTWEITE: '
      ,F7.3,' CM-1
029950      1 '/3X,'SPANNUNGSWERTE FUER Y0= ',F7.2,' Y100 = ',F7.2,
      ' ANZAHL DER
029960      2 MESSPKTE: ',15)
029970 107 FORMAT(/3X,'LOESUNGSMITTEL SPEKTRUM: ',//3X,20A4)
029980 109 FORMAT(5(3X,15,2X,F6.3,2X,F7.1))
029990 111 FORMAT(3X,'LSGMITL WURDE ZWISCHEN : ',F8.2,' CM-1 UND '
      ,F8.2,' CM-1
030000      1 NICHT DIGITALISIERT UND DAHER NICHT KOMPENSIERT !')
030010      END
030020      SUBROUTINE TRANS(N,DELTAY,Y0,CRD,IT,IDIFF)
030030 C***TRANS BERECHNET AUS DEN SPANNUNGSWERTEN DIE TRANSMISSION
      EN UND
030040 C***DIE EXTINKTIONEN
030050      DIMENSION Y(2000),ORD(2000),IT(2000)
030060      IPCH=52
030070      IF(IDIFF.EQ.2)IPCH=51
030080 C***EINLESEN DER SPANNUNGSWERTE
030090      READ(IPCH,100)(Y(I),I=1,N)
030100      DO 10 I=1,N
030110      T=(Y0-Y(I))/DELTAY
030120      IF(T.GT.0.)ORD(I)=-ALOG10(T)
030130      IF(T.LE.0.)WRITE(6,101)I
030140 10 IT(I)=T*1000+0.5
030150 100 FORMAT(20(F5.2,1X))
030160 101 FORMAT(3X,'NEGATIVE TRANSMISSION !! DATENPKT: ',15)
030170      RETURN
030180      END

```

```

023010 C*****SPECT IS A FORTRAN SUBROUTINE FOR PLOTTING IR-SPECTRA.
      ****
023020 C      USE IORD=1 FOR ORDINATE INPUT, IY, IN TRANSMITTANCE*10
      00.
023030 C      USE IORD=2 FOR ORDINATE INPUT, Y, IN ABSORBANCE UNITS.
023040 C      X (IX) IS THE ABSCISSAL WAVENUMBER INPUT IN CM.-1 (CM.
      -1*10).
023050 C      NF IS THE NUMBER OF DATA POINTS.
023060 C      WI IS THE WAVENUMBER INTERVAL IN CM.-1.
023070 C      XLEN IS THE LENGTH OF THE X-AXIS IN CM.
023080      SUBROUTINE SPECT (X,IX,Y,IY,NF,WI,XLEN,IORD)

```

```

023090 C*****INITIAL SECTION.*****
023100 DIMENSION X(2000), IX(2000), Y(2000), IY(2000),
023110 1NXAXIS(5), NYAXIS(6), NTRANS(6), NEXT(6)
023120 DATA NXAXIS/'WELLENZAHL (CM)',NXCM/'-1'/
023130 DATA NTRANS/'TRANSMISSION (PROZENT)',/
023140 DATA NEXT/'EXTINKTION',/
023150 XX=XLEN+10.
023160 IF (JJ.NE.0) CALL PLOT (XX,-5.,-3)
023170 JJ=JJ+1
023180 CALL PLOT (5.,5.,-3)
023190 III=0
023200 IF (IORD.NE.1) GO TO 2
023210 1 DO 10 I=1,NF
023220 X(I)=IX(I)/10.
023230 10 Y(I)=IY(I)/1000.
023240 IF (III.NE.0) GO TO 5
023250 C*****CALIBRATION AND DRAWING OF THE X- AND Y-AXIS.*****
023260 2 DELTAX=-2*NP*W1/XLEN
023270 IWB=FIX(X(1)+0.5)
023280 WB=FLOAT(IWB)
023290 XLEN1=XLEN/2.
023300 IF (IORD.EQ.1) GO TO 3
023310 DELTAY=0.1
023320 DO 20 I=1,6
023330 20 NYAXIS(I)=NEXT(I)
023340 GO TO 4
023350 3 DELTAY=10.
023360 DO 30 I=1,6
023370 30 NYAXIS(I)=NTRANS(I)
023380 4 CALL FACTOR (2.)
023390 CALL AXIS (0.,0.,NXAXIS,-17,XLEN1,0.,WB,DELTAX)
023400 CALL AXIS (0.,0.,NYAXIS,24,10.,90.,0.,DELTAY)
023410 CALL FACTOR (1.)
023420 AX=XLEN/2.+1.54
023430 CALL SYMBOL (AX,-0.70,0.3,NXCM,0.,2)
023440 C*****CALIBRATION AND DRAWING OF THE SPECTRUM.*****
023450 F=XLEN/(NP*W1)
023460 NB=1
023470 NE=NF
023480 GO TO 5
023490 ENTRY SPECT1 (X,IX,Y,IY,NB,NE)
023500 C NB AND NE ARE THE STARTING AND ENDING POINTS FOR PLOTT
ING
023510 C THE BAND ENVELOPE
023520 III=III+1
023530 IF (IORD.EQ.1) GO TO 1
023540 5 II=0
023550 DO 40 I=NB,NE
023560 II=II+1
023570 XX=(WB-X(I))*F
023580 YY=20*Y(I)
023590 IF (II.EQ.1) CALL PLOT (XX,YY,3)
023600 40 CALL PLOT (XX,YY,2)
023610 XX=XLEN+10.
023620 CALL PLOT (XX,5.,3)
023630 END

```

```

024010 C*****PROGRAMM ZUR ZEICHNUNG EINES STRICHSPEKTRUMS
024020 C*****INTENSITAETEN VS= 4CM, S=3CM, M=2CM, W=1CM, VW=0.5CM
024030 C*****PROGRAMM IST AUF 30 FREQUENZEN AUSGELEGT
024040 C*****NOAT ANZAHL DER SPEKTREN
024050 C*****TEXT DARF MAXIMAL 72 ZEICHEN UMFASSEN
024060 C*****IFU=0 NUR STRICHSPEKTRUM
024070 C IFU =1 NUR LORENZKONTUR
024080 DIMENSION FREQ(180), FINT(180), FREKOR(180), TEXT(18)
024090 DIMENSION HMAX(180), FREAN(180), HMIT (180),
XZ(110)
024100 DIMENSION YZ(100)
024110 COMMON HMAX(180)
024120 C*****FESTLEGEN DES KOORDINATENURSPRUNGS
024130 CALL FLOT(3.,2.,-3)
024140 100 FORMAT(2B)
024150 110 FORMAT(18A4)
024160 120 FORMAT(2I2)
024170 130 FORMAT (3B)
024180 READ(5,120)NOAT, IFU
024190 Y1=6.5
024200 DO 80 J=1,NOAT
024210 C*****EINLESEN DER WERTE (FREQUENZEN,INTENSITAETEN)
024220 N=0
024230 IF (IFU)21,22,21
024240 21 DO 210 I=1,33
024250 READ(5,130,ERR=70) HMAX(I), FREAN(I),HMIT(I)
024260 210 N=N+1
024270 GOTO 22
024280 22 DO 200 I=1,33
024290 READ(5,100,ERR=70) FREQ(I),FINT(I)
024300 200 N=N+1
024310 70 BACKSPACE 5
024320 READ(5,110,END=90)TEXT
024330 WRITE(6,140)TEXT
024340 WRITE(6,150)(FREQ(I),FINT(I),I=1,N)
024350 140 FORMAT(3X,'TABELLE ALLER EINGABEDATEN ',18A4//3X,'FR
EQUENZ',4X,'
1INTENSITAET'/3X,50('-''))
024360 150 FORMAT(3X,F7.1,3X,F7.1)
024380 C*****ZEICHNEN DER ABZISSE
024390 X=1.
024400 DO 10 I=1,40
024410 CALL FLOT(X,0.,2)
024420 CALL PLOT(X,-0.2,2)
024430 CALL FLOT(X,0.,3)
024440 10 X=X+1.
024450 C*****MARKIERUNG DER ABZISSE
024460 X=5.
024470 20 ZAHL=4000.-(X*100.)
024480 CALL NUMBER(X-0.6,-0.5,0.2,ZAHL,0.0,1)
024490 X=X+5.
024500 IF(45.-X)30,30,20
024510 30 CALL SYMBOL(41., 0.,0.28,15HFREQUENZ (CM-1),0.0,15)

```

```

024520 C*****ZEICHNEN DER ORDINATE
024530     ZAHL=0.
024540     CALL NUMBER(-0.9,0.,0.2,ZAHL,0.0,1)
024550     CALL PLOT(0.,0.,3)
024560     Y=3.
024570 40    CALL PLOT(0.,Y,2)
024580     CALL PLOT(-0.2,Y,2)
024590     ZAHL=ZAHL+0.5
024600     CALL NUMBER(-0.9,Y,0.2,ZAHL,0.0,1)
024610     CALL PLOT(0.,Y,3)
024620     Y=Y+3.
024630     IF( 6.-Y)50,40,40
024640 50    CALL SYMBOL(-1.3,1.,0.28,11HINTENSITAET,90.,11)
024650 C*****EINZEICHNEN DER WERTE
024660     IF (IFU)23,24,23
024670 24    DO 60 I=1,N
024680         FREKOR(I)=(4000.-FREQ(I))/100.
024690         CALL PLOT(FREKOR(I),0.,3)
024700         CALL PLCT(FREKOR(I),FINT(I),2)
024710 60    CONTINUE
024720         GOTO 27
024730 23    Z=4.
024740         DO 25 I=1,N
024750         CALL NUMBER(44.,Z ,0.2,HMIT(I),0.0,1)
024760         Z=Z-0.3
024770         FREKOR(I)=(4000.-FREA(I))/100.
024780         CALL PLOT(FREKOR(I),0.,3)
024790         CALL LORENZ(FREA,HMIT ,XZ,YZ,I)
024800         CALL PLOT(XZ(1),YZ(1),3)
024810         DO 26 J1=1,100
024820         CALL PLCT (XZ(J1),YZ(J1),2)
024830 26    CONTINUE
024840 25    CONTINUE
024850 27    CALL SYMBOL(20., 5.,0.4,TEXT,0.0,72)
024860         CALL PLOT(0.,Y1,-3)
024870 80    CONTINUE
024880 90    STOP
024890     END
024900     SUBROUTINE LORENZ(FREA,HMIT ,X,Y,I)
024910     DIMENSION HMAX(180),      FREA(180),HMIT (180),
X(110)
024920     DIMENSION Y(100)
024930     COMMON HMAX(180)
024940     X(1)=FREA(I)-10.
024950     DEL=(FREA(I)-HMIT(I))*2.
024960     DELTA=ABS(DEL+20.)/100.
024970     DO 10 J=1,100
024980     Y(J)=HMAX(I)/(1.+(2.*(X(J)-HMIT(I))/DEL)**2)
024990 10    X(J+1)=X(J)-DEL*TA
025000     DO 11 J=1,100
025010     Y(J)=Y(J)*6.
025020     Y(J)=6.-Y(J)
025030     X(J)=(4000.-X(J))/100.
025040 11    CONTINUE
025050     RETURN
025060     END

```

11.2 Glasapparatur zum Umkristallisieren unter Inertgas- Atmosphäre

In der Abbildung 11.1 wird eine Glasapparatur vorgestellt, mit der hydrolyseempfindliche Substanzen unter Schutzgasatmosphäre umkristallisiert werden können.

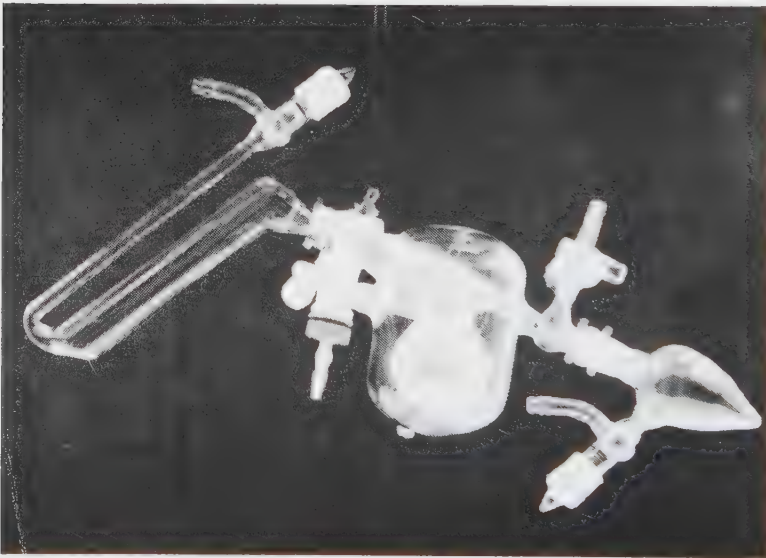


Abb. 11.1: Glasapparatur zum Umkristallisieren unter Schutzgas

Die gesättigte Probenlösung wird über den Substanzschenkel in den gekühlten Kolben (Kühlung über einen Kryostaten) verbracht. Nachdem die Lösung durch langsames Abkühlen zur Kristallisation gebracht wird, wird über eine Fritte innerhalb des gekühlten Kolbens in den Herzkolben filtriert. Die Kristalle werden nach Trocknung, innerhalb einer Trockenbox isoliert.

Lebenslauf

8.6.1948 in Vlotho/Weser geboren als Sohn der Eheleute Horst und Hertha Garbe

1954-1960 Besuch der Volksschule Vlotho/Bonneberg

1960-1963 Besuch der Realschule Vlotho

1963-1966 Besuch des Friedrichs-Gymnasiums zu Herford

2.11.1966 Abitur

1967-1970 Dienstzeit in der Bundeswehr

SS 1970 Beginn des Chemiestudiums an der TU Braunschweig

13.4.1972 Vordiplom

WS 1972 Hochschulwechsel zur Ruhr-Universität Bochum

30.4.1976 Diplom-Hauptprüfung

seit Mai 1976 Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Bergmann und Herrn PD Dr. H.-J. Götze am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum

17.9.1971 Eheschließung mit Beate Stelter aus Wyk/Föhr

26.11.1973 Geburt des Sohnes Christoph

30.12.1976 Geburt der Tochter Frederike

Offsetdruck
GmbH & Co. KG.

86 Bamberg Hohe-Kreuz-Str 9b

M. SCHADEL

• Tel. 0951/54414 • 58461 •